www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

JAARGANG 19, 1957, no. 11 blz. 325-352 Verschenen 7 februari 1958

Philips Technisch Tijdschrift

BEHANDELENDE TECHNISCHE VRAAGSTUKKEN
SAMENHANGENDE MET DE PRODUKTEN, WERKWIJZEN EN ONDERZOEKINGEN
VAN DE N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

PARAMAGNETISCHE RESONANTIE

door J. S. van WIERINGEN.

538.222

Het onderzoek van het in 1945 ontdekte verschijnsel der paramagnetische resonantie is gebleken een waardevol hulpmiddel te zijn bij de bestudering van de bouw van de vaste stof. Voor het optreden van dit verschijnsel is nodig dat de stof een aantal „atomaire magneetjes" bevat (paramagnetische atomen of ionen, kleurcentra, donors of acceptors in halfgeleiders, organische radicalen). Het te onderzoeken preparaat wordt geplaatst in een trilholte voor centimetergolven, waaraan door een golfgeleider energie wordt toegevoerd en die zich bevindt in een magnetisch veld van instelbare sterkte. Het resonantiespectrum (gereflecteerd vermogen als functie van deze veldsterkte) levert daarbij een aantal belangrijke gegevens over de eigenschappen van het kristalrooster.

Het verschijnsel der paramagnetische resonantie

In 1945 werd door Zavoisky het door Gorter en Kronig reeds in 1936 voorspelde verschijnsel gevonden dat paramagnetische ionen in een kristal, dat geplaatst is in een constant magnetisch veld (inductie B), in staat zijn energie te absorberen uit een gesuperponeerd hoogfrequent wisselend magnetisch veld (frequentie f_r) [1]). Hiertoe moet voldaan zijn aan de betrekking:

$$f_r = g \frac{e}{4\pi m} B, \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

waarin e de lading is van het elektron ($1{,}6 \times 10^{-19}$ C), m zijn massa (9×10^{-31} kg) en g een factor, die ongeveer gelijk is aan 2. Omdat deze absorptie in een zeer smal frequentiegebied optreedt, spreekt men van paramagnetische resonantie-absorptie of kortweg van paramagnetische resonantie. Het is later gebleken dat het verschijnsel niet alleen optreedt bij paramagnetische ionen, maar ook bij kleurcentra, bij donors en acceptors in halfgeleiders, en bij organische radicalen — allemaal gevallen waarin „atomaire magneetjes" in de stof aanwezig zijn. De frequenties f_r zijn van de orde van 10^4 MHz, indien men een veld $B \approx 0{,}3$ Wb/m^2 [3000 gauss] aanlegt.

[1]) C. J. Gorter en R. de L. Kronig, Physica **3**, 1009, 1936; E. Zavoisky, J. Phys. USSR **9**, 211, 1945 (zie ook ibid. **10**, 170 en 197, 1946).

In de meeste gevallen vindt, in een gegeven magnetisch veld, de absorptie niet plaats bij slechts één bepaalde frequentie, gegeven door (1), maar wordt zij waargenomen bij een groep van frequenties, f_1, f_2 enz., in de buurt van f_r. De paramagnetische „absorptielijn" is dus gesplitst in een aantal componenten. Het splitsingspatroon, bepaald door de verschillen $f_1 - f_r$, $f_2 - f_r$, enz., hangt daarbij af van diverse factoren, in de eerste plaats van de aard der atomaire magneetjes, en verder van het kristalrooster waarin de atomaire magneetjes zijn geplaatst. Bovendien varieert, afhankelijk van diverse omstandigheden (kristalrooster, concentratie der atomaire magneetjes, roosterstoringen enz.), de lijnbreedte der componenten. Daardoor kan men uit een studie van de paramagnetische absorptiespectra gegevens putten over de elektrische velden waarin de ionen in het kristal zijn geplaatst, en over het gedrag der elektronenbanen in deze velden. Zo beschouwd, kan het onderzoek van de paramagnetische resonantie dus worden toegevoegd aan een groep van methodes die worden gebruikt bij het bestuderen van de vaste stof, en kan het dus in één adem worden genoemd met andere die tot hetzelfde doel leiden, zoals het onderzoek van de elektrische geleiding, de thermokracht, het Hall-effect, de röntgendiffractie, enz.

Het behoeft ons, gezien de toenemende belangstelling voor de eigenschappen van de vaste stof,

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

dan ook niet te verbazen dat op het gebied der paramagnetische resonantie sinds 1945 zeer veel onderzoekingen zijn verricht. Op het ogenblik zijn al meer dan 400 publikaties op dit gebied verschenen [2]).

In dit artikel zullen enkele van deze onderzoekingen worden besproken, waaronder ook zulke die uitgevoerd zijn in het Philipslaboratorium te Eindhoven. Deze bespreking zal worden voorafgegaan door een kort overzicht van de theorie van het verschijnsel.

Ten gerieve van de lezers recapituleren we hier enkele feiten omtrent para- en ferromagnetisme.

Een elektron bezit behalve een elektrische lading ook een magnetisch moment, gepaard gaand met een mechanisch moment van hoeveelheid van beweging (spin). Daar de atomen bestaan uit een kern, omgeven door een elektronenwolk, mag men verwachten dat alle atomen magnetische eigenschappen zullen vertonen, niet alleen wegens de magnetische momenten der afzonderlijke elektronen, maar ook wegens het feit dat de elektronen banen om de kern beschrijven. Deze banen kunnen immers worden opgevat als kringstroompjes.

Inderdaad vertonen in het algemeen vrije atomen een magnetisch moment, dat de resultante is van de spin- en baanmomenten der afzonderlijke elektronen. Hierbij moet men bedenken dat het merendeel der elektronen zich in zg. afgesloten schillen bevindt en dat voor zo'n schil de resultante der spin- en baanmomenten nul is. Zo hebben bij voorbeeld de edelgasatomen geen resulterend moment, omdat hun elektronenwolk geheel uit afgesloten schillen bestaat. Hetzelfde geldt voor de meeste ionen waaruit de kristalroosters der anorganische vaste stoffen zijn opgebouwd. Er zijn echter ionen waarvan de elektronenwolk geen „edelgasstructuur" vertoont, doch waarbij één of meer elektronenschillen onvolledig gevuld zijn. Deze ionen vertonen een resulterend moment, dat in een uitwendig magnetisch veld kan worden gericht. Stoffen die deze ionen bevatten, hebben dus een positieve magnetische susceptibiliteit, zij zijn paramagnetisch.

De meest bekende paramagnetische ionen zijn die van de ijzergroep (b.v. V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}), waarbij de buitenste elektronenschil onvolledig is bezet, en de ionen der zeldzame aarden, die hun paramagnetische eigenschappen danken aan het feit dat een der meer naar binnen gelegen schillen onvolledig gevuld is.

Ook sommige metalen zijn paramagnetisch. In het algemeen bestaan metalen uit een ionenrooster waartussen elektronen zich min of meer vrij bewegen. De meeste elektronen lopen daarbij in zodanige banen dat hun spin- en baanmomenten elkaar compenseren — analoog aan de compensatie voor de meeste elektronen in de elektronenwolk van een vrij atoom —, en slechts enkele elektronen zijn in staat (vooral bij hogere temperaturen) een bijdrage tot het paramagnetisme te leveren. In de regel is dit dan ook zwak (Na, Ca)[3]).

In dit artikel komt het paramagnetisme der metalen niet ter sprake, wel dat van sommige halfgeleiders, waar het te danken is aan de aanwezigheid van toegevoegde atomen (donors, acceptors) of aan de door deze atomen aan het rooster afgestane elektronen resp. „elektronengaten", die weer als atomaire magneetjes fungeren.

Is de wisselwerking tussen de atomaire magneetjes in een stof van dien aard dat zij zich spontaan evenwijdig richten, dan is de stof ferromagnetisch. In dat geval is er in zekere kleine gebieden (gebiedjes van Weiss) ook zonder uitwendig magnetisch veld reeds een macroscopisch magnetisch moment aanwezig. Het ferromagnetisme, dat slechts voorkomt bij enkele metalen (Fe, Co, Ni, Gd) en verbindingen daarvan, bij sommige Mn-legeringen en bij ferrieten, zal zijdelings in de hieronder volgende uiteenzetting over de theorie worden betrokken.

Theorie der paramagnetische resonantie

Het paramagnetisme is in het algemeen te danken aan de spin- en baanmomenten der elektronen. Om redenen die later nog ter sprake zullen komen, kan bij vaste stoffen meestal het baanmoment in eerste benadering buiten beschouwing blijven.

Volgens de quantummechanica kan het mechanische moment van één ion (in ons geval dus de resultante van de spins van de elektronen van dat ion) slechts discrete waarden aannemen. In het algemeen bedraagt dit nl. $\sqrt{S(S+1)}\ (h/2\pi)$, waarbij S een veelvoud is van $\frac{1}{2}$.

Beschouwen wij eerst een vrij elektron; hiervoor is $S = \frac{1}{2}$. In een magnetisch veld B kan een elektron slechts twee soorten standen innemen, nl. waarbij de component van het mechanische moment in de richting van B de waarden $\frac{1}{2}(h/2\pi)$ of $-\frac{1}{2}(h/2\pi)$ heeft. De component van het magnetische moment is daarmee evenredig, met een factor $g_e(e/2m)$, waarin $g_e = 2{,}0024$. Met de twee standen corresponderen twee energieniveaus:

$$E = \pm g_e \frac{e}{2m} \times \tfrac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Het energieverschil tussen de twee niveaus bedraagt dus

$$\Delta E = g_e \frac{eh}{4\pi m} B. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Iets dergelijks geldt voor een willekeurig paramagnetisch ion. Dit kan een aantal standen ten opzichte van het veld B innemen, zodanig dat de component van het mechanische moment in de richting van het veld gelijk is aan $m_s(h/2\pi)$. Daarbij neemt het getal m_s waarden aan tussen $+S$ en $-S$,

[2]) Wij noemen hier een aantal werken en overzichtsartikelen, waarin althans een deel van deze literatuur is geciteerd:
B. Bleaney en K. W. H. Stevens, Paramagnetic resonanec, I, Rep. Progr. Phys. **16**, 108-159, 1953.
K. D. Bowers en J. Owen, Paramagnetic resonance, II, Rep. Progr. Phys. **18**, 304-373, 1955.
J. E. Wertz, Nuclear and electronic spin magnetic resonance, Chem. Rev. **55**, 829-955, 1955.
D. J. E. Ingram, Spectroscopy at radio and microwave frequencies, Butterworth, Londen 1955.

[3]) Bij sommige metalen (zoals b.v. Cu) wordt het zwakke paramagnetisme overheerst door het bij alle stoffen aanwezige diamagnetisme, dat erop berust dat een uitwendig magnetisch veld in de elektronenwolk van het atoom een zwak, tegengesteld, magnetisch moment doet ontstaan (negatieve susceptibiliteit).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

en wel zodanig dat het verschil tussen opvolgende waarden gelijk 1 is. Is b.v. $S = \frac{5}{2}$, dan kan m_s gelijk zijn aan $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{3}{2}$ of $-\frac{5}{2}$, in totaal $2S+1 = 6$ waarden. Het energieverschil tussen opvolgende niveaus wordt wederom gegeven door (3). In *fig. 1* zijn de mogelijke instellingen van het mechanische moment ten opzichte van het veld schematisch aangegeven, alsmede de bijbehorende energieniveaus, voor een aantal waarden van S, dus b.v. voor verschillende ionen. (Ook bij een zelfde ion kan men verschillende waarden van S vinden, naar gelang van de elektronenverdeling: er komen in het algemeen aangeslagen toestanden voor waarvoor S een andere waarde heeft dan voor de grondtoestand.)

Volgens de quantumtheorie vindt emissie van elektromagnetische straling plaats tijdens overgang van een toestand met energie E_2 naar een toestand met energie E_1 ($E_2 > E_1$), en absorptie bij de omgekeerde overgang. De frequentie f der uitgezonden of geabsorbeerde straling is daarbij bepaald door de relatie [4]):

$$hf = E_2 - E_1. \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Nu leert de quantummechanische behandeling dat in ons geval slechts overgangen mogelijk zijn tussen opvolgende energieniveaus. De bijbehorende frequenties zijn dus steeds gegeven door $hf = \Delta E$, waarbij ΔE gegeven wordt door (3).

Overgangen tussen de niveaus kunnen optreden indien men loodrecht op het veld B een wisselend magnetisch veld aanbrengt, waarvan de frequentie f_r beantwoordt aan $hf_r = \Delta E$, dus

$$hf_r = g_e \frac{eh}{4\pi m} B. \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Bij deze overgangen wordt energie, in de vorm van quanta hf_r, uit het veld geabsorbeerd of hieraan afgestaan. Het verschijnsel van deze absorptie van energie is in wezen de paramagnetische resonantie-absorptie. Inderdaad is de conditie (5) identiek met (1) indien men hierin voor g de nauwkeurige waarde g_e (=2,0024) substitueert.

Opdat de resonantie-absorptie waarneembaar wordt, moet nog een bijkomend effect optreden. Immers, bij resonantie staan de paramagnetische ionen ook voortdurend quanta hf_r aan het veld af (zg. gedwongen emissie [5])). Absorptie neemt men pas waar indien gemiddeld over alle ionen energie uit het veld wordt opgenomen. Dit kan nu inderdaad optreden door wisselwerking tussen de atomaire magneetjes en hun omgeving.

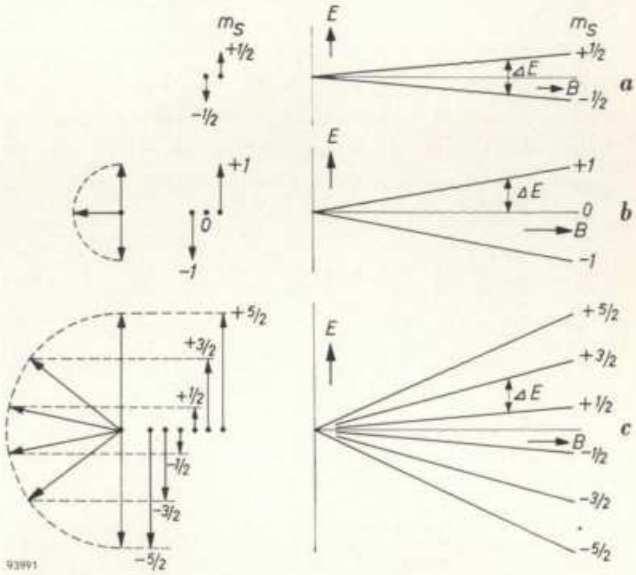


Fig. 1. Bij de quantummechanische verklaring van het resonantieverschijnsel. Een dipool met een mechanisch moment (quantumgetal S) en een bijbehorend magnetisch moment kan zich slechts op $2S+1$ verschillende manieren instellen ten opzichte van een uitwendig magnetisch veld B. Daarbij neemt de aan B evenwijdige component van het mechanische moment, $m_s(h/2\pi)$, $2S+1$ discrete waarden aan, waarbij $S > m_s > -S$. Er ontstaan $2S+1$ energieniveaus, waarbij tussen opvolgende niveaus met energieverschil ΔE overgangen mogelijk zijn. De resonantiefrequentie is gegeven door $hf_r = \Delta E$. De instelmogelijkheden van de dipool en de bijbehorende energieniveaus als functie van B zijn getekend voor *a*) $S = \frac{1}{2}$ (geval van een enkel elektron), *b*) $S = 1$, *c*) $S = \frac{5}{2}$ (geval van het ion Mn^{2+}).

Stellen wij ons eerst N geheel vrije elektronen voor, zodat er twee energieniveaus zijn, waarvan het energieverschil is gegeven door (3), en met de bezetting n_1, resp. n_2, waarbij $n_1 + n_2 = N$. Een hoogfrequent magnetisch veld met frequentie f_r veroorzaakt energiesprongen in beide richtingen met gelijke waarschijnlijkheid. Was aanvankelijk het laagste niveau het dichtst bezet ($n_1 > n_2$), dan zal n_1 afnemen en n_2 toenemen, totdat $n_1 = n_2 = \frac{1}{2}N$. Het aantal absorptieprocessen, dat bepaald is door n_1, is dan gelijk aan het aantal emissieprocessen, dat bepaald is door n_2, en er wordt, in totaal, geen energie uit het veld opgenomen.

Bij ionen die deel uitmaken van een kristalrooster, zal er een wisselwerking zijn tussen de elektronen en het rooster, ten gevolge waarvan zich een thermisch evenwicht instelt. Om de redenering niet te ingewikkeld te maken, stellen wij ons voor te doen te hebben met N ionen waarbij het paramagnetisme afkomstig is van slechts één elektron ($S = \frac{1}{2}$). In het thermische evenwicht geldt dan:

$$n_2/n_1 = \exp(-\Delta E/kT). \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

[4]) Dit is de bekende formule van Bohr. In de atoomtheorie wordt voor de frequentie gewoonlijk het symbool ν gebruikt. Omdat in ons geval de frequenties gelegen zijn in het gebied van de radiogolven, geven wij hier de voorkeur aan het symbool f, dat gebruikt wordt in de elektrotechniek.

[5]) Behalve gedwongen emissie treedt in het algemeen ook emissie op door spontane overgangen. In optische spectra kan deze van belang zijn, in ons geval echter, waar de frequenties veel minder hoog zijn, mag zij worden verwaarloosd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Hierin is k de constante van Boltzmann ($k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/°K).

Daar hier, blijkens (6), in het evenwicht $n_1 > n_2$, overtreft het aantal absorpties dat der emissies, zodat nu in totaal wèl energie uit het veld wordt opgenomen. Hoewel de overheersende absorptie de tendentie heeft, de bevolking n_2 van het hogere niveau te vergroten, blijft de absorptie steeds doorgaan, want door de wisselwerking met het kristalrooster wordt een deel der opgenomen energie als warmte aan het rooster afgestaan. Dit proces (de paramagnetische relaxatie) is meestal zo snel, dat, voor de gebruikelijke hoogfrequente vermogens, ondanks de aanwezigheid van het magnetische wisselveld de verhouding n_2/n_1 maar uiterst weinig van de evenwichtsverhouding (6) afwijkt [6]).

Volgens verg. (5) zou het effect van de paramagnetische resonantie-absorptie ook bij relatief lage frequenties en dienovereenkomstig geringe magnetische inducties waarneembaar moeten zijn. Een grens wordt hier echter gesteld door het, in de hier gegeven summiere theorie niet naar voren komende, feit dat alle overgangswaarschijnlijkheden met dalende frequentie afnemen; het gehele verschijnsel wordt daardoor ten slotte te zwak. Dit is de oorzaak waardoor men het verschijnsel pas heeft kunnen ontdekken toen de techniek van de zeer hoogfrequente trillingen (van de orde van 1000 MHz) voldoende ontwikkeld was. Bovendien is eerst bij zulke zeer hoge frequenties het scheidend vermogen van de apparatuur voldoende voor het waarnemen van de fijnheden van het resonantieverschijnsel, die pas hieronder ter sprake zullen komen — en waarom het bij de praktische toepassing van de paramagnetische resonantie juist begonnen is.

Verband tussen de paramagnetische resonantie en andere verschijnselen

Zeeman-effect

In 1896 ontdekte de Nederlandse natuurkundige Zeeman dat bij sommige stoffen die als vrije atomen emissie of absorptie van spectraallijnen vertonen, splitsing van deze lijnen in twee of meer componenten optreedt indien de atomen zijn geplaatst in een magnetisch veld. Het bedrag Δf van de splitsing (verschil tussen de frequentie van een component en de frequentie van de ongesplitste lijn) wordt gegeven door de formule:

$$\Delta f = a \frac{e}{4\pi m} B. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Hierbij is a een numerieke factor, die gelijk is aan een klein geheel getal of aan een eenvoudige breuk. Dit verschijnsel der „magnetische splitsing" (Zeeman-effect) bleek ook op te treden in kristallen die van nature scherpe absorptielijnen vertonen.

[6]) Dit in tegenstelling met het geval van „kernspinresonantie", waarbij wèl sterke verschuivingen van het evenwicht optreden. Zie H. G. Beljers, Het meten van magnetostatische velden met behulp van protonresonantie, Philips techn. T. **14**, 341-348, 1952.

De overeenkomst tussen de formules (7) en (1) wijst op een nauw verband tussen de beide verschijnselen. Het verband blijkt nader uit de volgende beschrijving.

Hierboven werd uiteengezet hoe een energieniveau van het beschouwde atoom (of ion) in een magnetisch veld wordt gesplitst in een aantal deelniveaus. Deze splitsing treedt op bij elk der energieniveaus die aan verschillende elektronenverdelingen (banen) in het atoom beantwoorden; zie *fig. 2a*. Zowel bij het Zeeman-effect als bij de paramagnetische resonantie worden overgangen tussen zulke deelniveaus waargenomen. Bij de paramagnetische resonantie echter betreft het een overgang tussen twee deelniveaus, ontstaan uit één energieniveau (meestal het laagste) van het atoom; tijdens de overgang verandert alleen de stand van het magnetische moment. Bij het Zeeman-effect daarentegen betreft het overgangen tussen telkens twee deelniveaus, ontstaan uit verschillende energieniveaus (b.v. van de grondtoestand en een aangeslagen toestand); tijdens de overgang verandert daar niet alleen de stand van het magnetische moment doch ook de elektronenverdeling in het atoom. De in fig. 2*a* getekende overgangen mogen dit verduidelijken.

Men ziet dat het energieverschil — en daarmee de frequentie — voor de Zeeman-overgangen veel groter is dan voor het paramagnetische resonantieverschijnsel: bij de eerstgenoemde komt men in het experimenteel gemakkelijk toegankelijke optische gebied. Het is daarom begrijpelijk dat het Zeeman-effect zo veel eerder werd ontdekt dan de paramagnetische resonantie. Door de grote overgangswaarschijnlijkheden in het optische gebied is het Zeeman-effect een „sterk" effect, dat reeds waar te nemen is in ijle dampen. Om paramagnetische resonantie te kunnen waarnemen, moet men over hogere concentraties van de atomaire magneetjes beschikken, zoals b.v. in vaste stoffen. In dat geval is het Zeeman-effect juist moeilijk waarneembaar, ten gevolge van de grote verbreding der energieniveaus die dan, vooral voor de aangeslagen toestanden, optreedt.

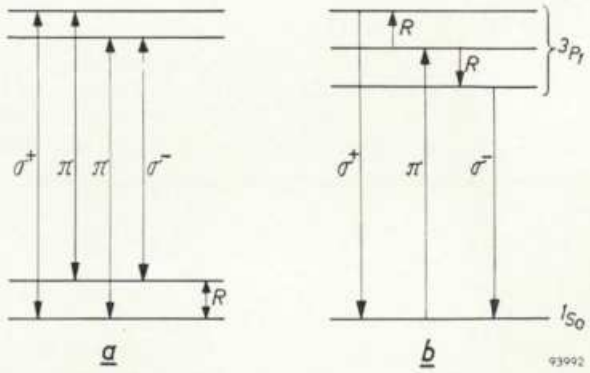


Fig. 2. *a*) Energieniveaus van een paramagnetisch atoom in een magnetisch veld. Aangegeven zijn het grondniveau en één aangeslagen niveau, die beide door het magnetische veld in twee deelniveaus worden gesplitst. De pijlen stellen overgangen voor bij het „normale" Zeeman-effect (lange pijlen) resp. bij paramagnetische resonantie tussen de deelniveaus van de grondtoestand (korte pijl R). De componenten π trillen in de richting van het veld, de componenten σ loodrecht daarop. *b*) Proeven van Brossel en Bitter over een beïnvloeding van het Zeeman-effect door het teweegbrengen van overgangen tussen de deelniveaus van een aangeslagen niveau in kwikdamp. Door gepolariseerde straling van 2537 Å worden kwikatomen via de π-overgang in het middelste der $^3P_1$-niveaus gebracht. Zij vallen terug via de π-overgang. Maakt men echter tegelijkertijd de overgangen R tussen de $^3P_1$-deelniveaus, dan treden ook de beide σ-overgangen op. Deze kunnen worden aangetoond doordat hun polarisatietoestand afwijkt van die van de π-overgang.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

In bijzondere gevallen heeft men door paramagnetische resonantie ook overgangen teweeggebracht tussen deelniveaus, ontstaan uit een hoger (aangeslagen) niveau [7]). Met name is dit gedaan bij kwikdamp. De veranderde bezetting van de deelniveaus in het aangeslagen niveau uitte zich hier in een verandering van de relatieve intensiteit der Zeeman-componenten (zie fig. 2*b*). Dit is wel een zeer fraaie bevestiging van het verband tussen beide verschijnselen.

Gyromagnetische resonantie

Het verschijnsel der paramagnetische resonantie is ook nauw verwant aan de in 1935 door Landau en Lifshitz voorspelde en daarna bij diverse ferromagnetica gevonden gyromagnetische resonantie (ook ferromagnetische resonantie genoemd), die in dit tijdschrift reeds meermalen is besproken [8]).

Daar men in dit geval te doen heeft met het magnetische moment van de gezamenlijke elektronen van een macroscopisch gebied (gebiedje van Weiss), kan men hier naast een quantumtheoretische ook een klassieke verklaring van het verschijnsel geven. Het gezamenlijke mechanische moment, met hieraan evenwijdig het resulterende magnetische moment, gedraagt zich dan namelijk als een tol, waarvan de as onder invloed van een constant uitwendig magnetisch veld een precessiekegel beschrijft, met de frequentie

$$f_p = g_e \frac{e}{4\pi m} B. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Hier wordt het bijzonder duidelijk dat men door een met de precessie meelopend draaiveld, of door een wisselveld loodrecht op B, deze beweging kan beïnvloeden, en dat er mechanische resonantie (thans in de letterlijke betekenis van dit woord) optreedt als de frequentie f_r van dit wisselveld gelijk is aan f_p, hetgeen ons terugvoert tot (1).

Onder zeker voorbehoud kan men deze klassieke beschouwingen ook wel toepassen op de boven besproken atomaire magneetjes, hetgeen de term paramagnetische „resonantie" nog iets meer aannemelijk maakt. Wij gaven echter de voorkeur aan de quantummechanische beschrijving, daar deze voor het bestuderen van de hieronder te bespreken details van het paramagnetische resonantieverschijnsel toch onmisbaar is.

Hoewel de beide verschijnselen dus in wezen identiek zijn, is de gyromagnetische resonantie-absorptie veel sterker dan de paramagnetische. Bovendien is er een belangrijk kwalitatief verschil ten aanzien van de invloed van de naaste omgeving der atomaire magneetjes. Is deze omgeving voor onderscheidene magneetjes verschillend (b.v. wat betreft het magnetische moment van naburige atoomkernen), dan uit zich dit, zoals we straks zullen zien, in een splitsing van de paramagnetische resonantielijn. Bij de gyromagnetische resonantie echter worden de individuele verschillen niet merkbaar, daar de atomaire magneetjes star met elkaar zijn gekoppeld, zodat men alleen een gemiddelde kan meten.

Opstelling voor de meting der paramagnetische resonantie

In *fig. 3* vindt men een schematische tekening van de door ons gebruikte opstelling voor het onderzoek der paramagnetische resonantie. Volgens het voorgaande is paramagnetische resonantie te verwachten indien atomaire magneetjes in een uitwendig magnetisch veld worden blootgesteld aan een hoogfrequent dwarsveld. Dit wordt bij de bedoelde opstelling bereikt door de stof te brengen in een trilholte T, die in een regelbaar magnetisch veld B is

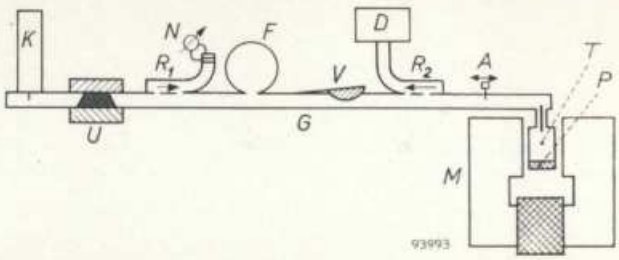


Fig. 3. Schema van de opstelling voor de waarneming der paramagnetische resonantie. K = klystron, dat een golf met constante frequentie f opwekt in de golfgeleider G. T = trilholte geplaatst in het magnetische veld van de elektromagneet M. In de trilholte het preparaat P. R_2 = richtingskoppeling, die het door T en de aanpaspen A gereflecteerde signaal toevoert aan de detector D. De versterkte uitslag van de detector wordt automatisch opgetekend als functie van B. U = richtingsisolator, die belet dat de teruggekaatste golf het klystron kan beïnvloeden. Het aan T toe te voeren signaal wordt gecontroleerd met de golfmeter F en de niveaumeter N (met richtingskoppeling R_1). V is een instelbare verzwakker.

geplaatst [9]). De trilholte is afgestemd op de frequentie van een generator voor microgolven (klystron K); de straling van het klystron bereikt de trilholte via een golfgeleider G. De trilholte wordt afgestemd en aangepast bij de golfgeleider, terwijl er geen uitwendig magnetisch veld is. De aankomende golf wordt dan gebruikt om de trilholte in trilling te houden, en er komt slechts een zwak signaal terug in de golfgeleider. Vervolgens laat men het magnetische veld toenemen totdat er paramagnetische resonantie optreedt. Dit uit zich in een verandering in de afstemming en de aanpassing van de trilholte. Daardoor neemt het teruggekaatste signaal toe. Het teruggekaatste signaal wordt eerst door een richtingskoppeling R_2 afgesplitst van de veel sterkere heengaande golf, die direct van het klystron komt. Vervolgens wordt het gedetecteerd, in ons geval met een gevoelige superheterodynemethode.

De reflectiecoëfficiënt γ van een trilholte aan het einde van een golfgeleider hangt af van zijn demping en verstemming en van de sterkte der koppeling tussen trilholte en golfgeleider.

---

[7]) J. Brossel en F. Bitter, A new „double resonance" method for investigating atomic energy levels. Application to Hg^3P_1, Phys. Rev. **86**, 308-316, 1952.

[8]) H. G. Beljers en J. L. Snoek, Gyromagnetische verschijnselen bij ferrieten, Philips techn. T. **11**, 317-325, 1949.
H. G. Beljers, Amplitudemodulatie van centimetergolven met behulp van ferroxcube, Philips techn. T. **18**, 56-61, 1956 (no. 2).
H. G. Beljers, Toepassing van ferroxcube voor niet-reciproke golfgeleiders, Philips techn. T. **18**, 126-135, 1956 (no. 4).

[9]) Zie ook het onder [8]) geciteerde artikel van H. G. Beljers en J. L. Snoek.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

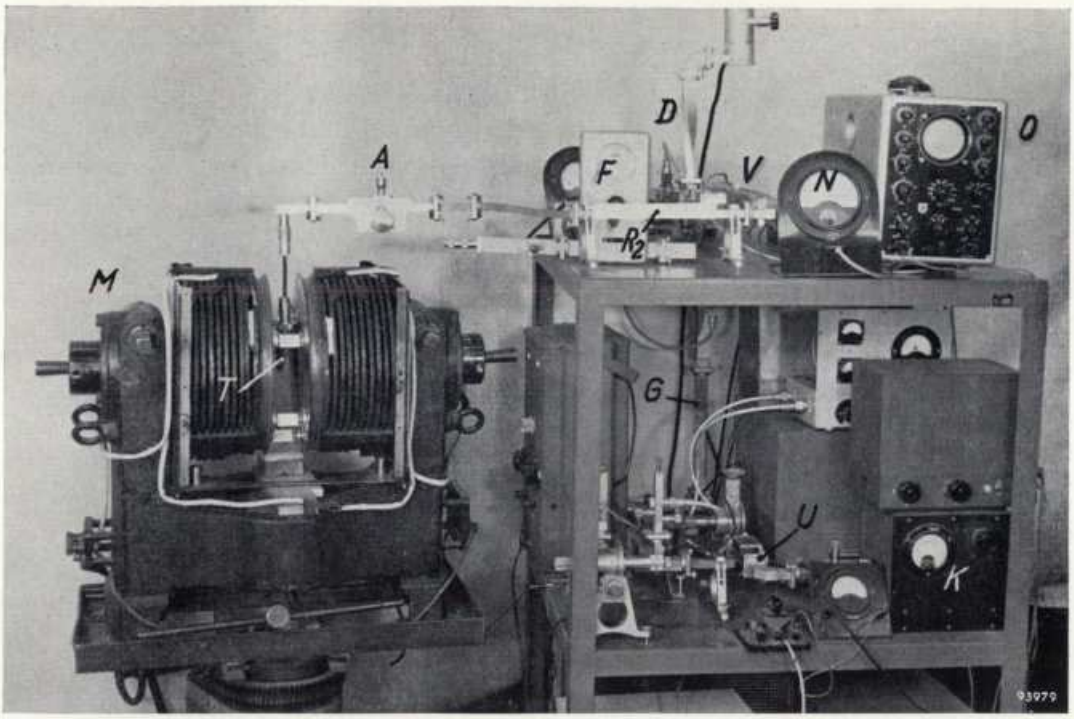


Fig. 4. De opstelling in gebruik in het Philipslaboratorium te Eindhoven. O = oscillograaf. Overige letters als in fig. 3.

Er geldt namelijk de formule:

$$\gamma = \frac{(1/Q_1) - (1/Q_2) - 2j(\Delta\omega/\omega_0)}{(1/Q_1) + (1/Q_2) - 2j(\Delta\omega/\omega_0)} \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

Hierin is Q_1 de „uitwendige kwaliteit" van de trilholte (waarde van Q indien alleen de verliezen door het koppelgat in rekening worden gebracht), Q_2 de kwaliteit van de trilholte zonder koppelgat, $\omega_0 = 2\pi f_0$, waarbij f_0 de resonantiefrequentie van de trilholte zonder uitwendig veld is, en $\Delta\omega = 2\pi(f - f_0)$, waarin f de opgedrongen frequentie is.

Bevat de trilholte een paramagnetisch preparaat P, dan zal dit in een geschikt magnetisch veld paramagnetische resonantie (absorptie en in verband daarmee dispersie) vertonen. Hierdoor veranderen de demping (Q_2) en de afstemming ω_0 van de trilholte, en dus ook $\Delta\omega$. Meestal heeft men alleen belangstelling voor de paramagnetische resonantie-absorptie, dus voor de dempingstoeneming. Blijkens formule (9) is echter in het algemeen de teruggekaatste golf afhankelijk zowel van de verandering in de afstemming (dus van $\Delta\omega$) als van de verandering van de demping (Q_2). De teruggekaatste golven, veroorzaakt door de dempingstoeneming resp. door de verstemming, hebben verschillende faze. Door geschikte keuze van het werkpunt (Q_1, $\Delta\omega$), òf door het bijmengen van een extra-golf met behulp van de aanpaspen A (fig. 3), kan men bereiken dat de detector een golf ontvangt die alleen van de demping afhangt.

De waarnemingen geschieden zo, dat men de frequentie van het klystron constant laat en de indicatie van de detector onderzoekt als functie van het magnetische veld B, dat rondom een bepaalde waarde langzaam wordt gevarieerd. Deze functie, het „B-spectrum", kan op een oscillograaf zichtbaar worden gemaakt doordat men B moduleert met een lage frequentie, gelijk aan de frequentie van de tijdasspanning van de oscillograaf, en de verticale uitslag van de oscillograaf evenredig maakt met het signaal van de detector. *Fig. 4* is een foto van de gehele opstelling.

Voor de bestudering van het resonantiespectrum is het gewenst dat de voor elk speciaal geval gegeven totale breedte Δf van het spectrum (bij constante B) of de overeenkomstige breedte ΔB (bij constante f) klein is ten opzichte van de gemiddelde waarde van f resp. B. Zoals reeds werd aangestipt, is dit (nog afgezien van de intensiteit van het verschijnsel) een reden om met hoge frequenties en dus ook met sterke velden te werken. Meestal kiest men een gemiddelde waarde van B tussen 0,02 en 2 Wb/m² [200-20 000 gauss], waaraan frequenties beantwoorden tussen 6×10^8 Hz en 6×10^{10} Hz (λ = 50 cm resp. 0,5 cm). Bij voorkeur worden golven met λ = 1,25 cm of 3 cm gebruikt. Kortere golven en sterkere velden zijn experimenteel niet gemakkelijk genoeg te realiseren om er uitvoerige onderzoekingen mee te doen.

In speciale gevallen heeft men ook wel gewerkt met veel lagere frequenties, b.v. $f = 10^6$ Hz (λ = 300 m). Dit is mogelijk indien men te doen heeft met spectra waarbij de breedte Δf (bij constante B) zeer gering is, dus b.v. indien men te doen heeft met één enkele, smalle resonantielijn, zoals het geval is bij organische radicalen.

De ijking van het veld geschiedt meestal door het opnemen van een vergelijkingsspectrum van een

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

stof waarvan de paramagnetische eigenschappen reeds bekend zijn.

Gezien de ruime toepassing die de paramagnetische resonantie vindt, heeft men een reeks onderdelen in de handel gebracht waarmee apparaturen als in fig. 3, voor frequenties tot 10 000 MHz, kunnen worden samengesteld.

Paramagnetische resonantiespectra van Mn^{2+} in vaste stoffen

Zoals reeds in de inleiding werd besproken, treedt de paramagnetische resonantie in het algemeen niet op bij één enkele frequentie f_r, maar in een zeker frequentiegebied in de buurt van deze frequentie. Er ontstaat een spectrum, dat een aantal componenten vertoont, die elk op zichzelf een zekere breedte hebben en bovendien nog een zekere structuur kunnen vertonen.

Hoe komen nu deze splitsing in componenten en de verbreding der componenten tot stand? Wij hebben tot nu toe aangenomen dat alle atomaire magneetjes (b.v. de resultante van de spins van de elektronen van één ion) zich in hetzelfde veld bevinden, en wel in het uitwendige veld B. Dikwijls ondervinden de atomaire magneetjes behalve de werking van het veld B nog die van een extraveld b. Voorwaarden (1) en (5) leren dat dan resonantie optreedt indien [10])

$$f = g\frac{e}{4\pi m}(B+b), \quad \ldots \quad (10a)$$

dus

$$B = \frac{f}{ge/4\pi m} - b. \quad \ldots \quad (10b)$$

Het veld b en daarmede de verschuiving van de frequentie behoeft niet voor alle resonerende magneetjes hetzelfde te zijn, zodat lijnsplitsing of -verbreding kan optreden.

Stellen wij ons eenvoudigheidshalve voor dat het atomaire magneetje een paramagnetisch ion is waarbij het paramagnetisme afkomstig is van één enkel elektron. Het extra magnetische veld b dat het elektron ondervindt, kan verschillende oorzaken hebben. Hiervan zullen we er drie bespreken:

a) het veld afkomstig van een eventueel magnetisch moment van de atoomkern;
b) velden afkomstig van naburige paramagnetische ionen;
c) velden afkomstig van de beweging van het elektron door het elektrostatische veld van het kristalrooster (veroorzaakt door kernen en elektronen).

In het volgende willen wij ons eerst beperken tot een speciaal geval, namelijk dat van tweewaardige mangaanionen (Mn^{2+}) die opgenomen zijn in een kristalrooster. Vervolgens zal nog nader worden ingegaan op andere toepassingen van het onderzoek der paramagnetische resonantie.

Invloed van de kernspin; hyperfijnstructuur

Het Mn^{2+}-ion bevat vijf elektronen in een onvolledig gevulde elektronenschil, zodat $S = \frac{5}{2}$ is (in de grondtoestand). Indien deze elektronen uitsluitend onder invloed stonden van het uitwendige veld B, dan zouden er zes equidistante energieniveaus zijn, waarvan de onderlinge afstand evenredig zou zijn met B. Een grafische voorstelling van deze energiewaarden is gegeven in *fig. 5a*. Resonantie treedt volgens (4) op indien $hf = \Delta E$, waarbij f de constante frequentie van het klystron voorstelt. Aangezien de energieniveaus equidistant zijn, wordt aan deze voorwaarde voor alle overgangen voldaan door één en dezelfde waarde van B. Als gevolg daarvan zou er dus resonantie optreden bij slechts één waarde van B, en het spectrum zou bestaan uit één enkele absorptielijn, zoals weergegeven onderaan in fig. 5*a*.

In werkelijkheid is de situatie ingewikkelder doordat bij mangaan de atoomkern eveneens een magnetisch moment heeft. Mangaan bestaat slechts uit één isotoop, met massagetal 55. De kern van dit isotoop heeft een spin, met spingetal $I = \frac{5}{2}$. Hierbij behoort een magnetisch moment ter grootte $3{,}461(e/2m_p)(h/2\pi)$, waarin m_p de protonmassa voorstelt. De elektronen die bijdragen tot het paramagnetisme, ondervinden zowel de invloed van het uitwendige magnetische veld als die van het veld van de kern. Nu heeft, op analoge manier als voor de elektronen werd beschreven, een kern met kernspingetal I in totaal $2I+1$ mogelijke standen ten opzichte van het veld B. Ten gevolge daarvan heeft de aan B evenwijdige component b van het extra-kernveld, die op de elektronen werkt, ook $2I+1$ mogelijke waarden. Elk der $2S+1$ niveaus van het paramagnetische ion wordt dus in $2I+1$ niveaus gesplitst (fig. 5*b*). Aangezien $S = \frac{5}{2}$ en $I = \frac{5}{2}$, levert dit $6\times 6 = 36$ niveaus. Hiertussen zijn, daar de situatie van fig. 5*a* zich zes maal herhaalt, $6\times 5 = 30$ overgangen mogelijk, waarbij de energieverschillen die bij één waarde van b behoren weer onderling even groot zijn. Als resultaat hiervan is thans voor zes waarden van B aan de resonantievoorwaarde voldaan, zodat de resonantielijn van

[10]) Wij laten in het vervolg de index weg bij het symbool g, omdat bij elektronen die deel uitmaken van een kristalrooster de waarde van g (meestal ≈ 2) kan afwijken van de waarde $g_e = 2{,}0024$ welke geldt voor een vrij elektron.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

fig. 5*a* in werkelijkheid gesplitst is in zes componenten, zoals onderaan in fig. 5*b* is weergegeven.

Een dergelijke splitsing in componenten (hyperfijnstructuur [11])) treedt, behalve bij het aangehaalde voorbeeld van Mn^{2+}, bij een groot aantal ionen op. (Ongeveer de helft van de stabiele isotopen van alle elementen bezitten een kernspin.) De grootte van de splitsing wordt bepaald door het veld dat de atoomkern ter plaatse van de bij de resonantie werkzame elektronen gemiddeld opwekt. Dit gemiddelde veld hangt behalve van de geaardheid van de kern af van de uitgestrektheid van de elektronenbaan: hoe verder het elektron zich van de kern verwijdert, des te kleiner is de splitsing. Uit de studie van deze splitsing kan men dus gegevens afleiden over de verdeling van de elektronen in de ruimte.

Uiteraard kan men hierbij alleen gegevens krijgen over die elektronen die tot niet-afgesloten elektronenschillen behoren, want de elektronen in afgesloten schillen dragen niet bij tot het paramagnetisme. Juist voor de elektronen in de niet-afgesloten schillen nu wordt de uitgestrektheid der banen, en daarmee het gemiddelde veld dat zij van hun „eigen" kern ondervinden, in zekere mate beïnvloed door de omgeving waarin het ion is geplaatst. De paramagnetische resonantie kan dus ook over deze omgeving inlichtingen verschaffen. In *fig. 6* zijn de paramagnetische resonantiespectra weergegeven van

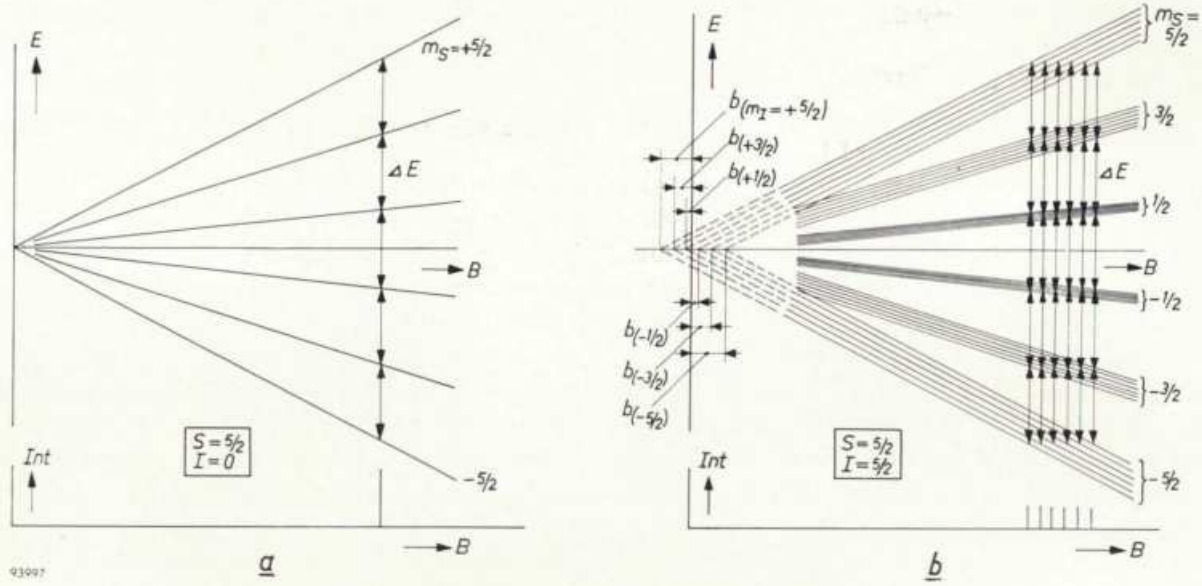


Fig. 5. *a*) Grafische voorstelling van de energieniveaus van een ion met $S = \frac{5}{2}$ in een magnetisch veld B, en daaronder het in dit geval te verwachten resonantiespectrum (intensiteit *Int* als functie van B), dat uit één enkele lijn bestaat.
b) Hetzelfde voor een ion met $S = \frac{5}{2}$ dat bovendien een kern heeft met $I = \frac{5}{2}$ (Mn^{2+}). Elk der niveaus van (*a*) is daarbij gesplitst in zes deelniveaus, overeenkomstig de zes waarden van het veld $B + b$. De 30 mogelijke overgangen geven aanleiding tot zes resonantiepieken, zoals onder in de figuur is weergegeven.

Mn^{2+}-ionen die zich in verschillende kristalroosters bevinden [12]). Al deze kristallen bevatten tweewaardige ionen. Een klein gedeelte daarvan (0,1-0,01%) is vervangen door ionen Mn^{2+}. Uit de metingen van fig. 6 blijkt dat de splitsing van de resonantielijn van Mn^{2+} in verschillende omgevingen inderdaad sterk verschillend is. Uit de resultaten bij drie verschillende fluorides ($KMgF_3$, CaF_2 en $CoCaF_3$) en bij twee sulfides (CdS en ZnS) blijkt dat de roosterconstante hierbij nagenoeg geen rol speelt. De grootte der splitsing wordt bijna geheel bepaald door de aard der negatieve ionen, die het Mn^{2+}-ion omringen. Bij F, O, S, Se en Te is de gemiddelde splitsing in het B-spectrum respectievelijk 98, 80-90, 69, 65 en 59×10^{-4} Wb/m².

Nu is bekend dat in de genoemde reeks verbindingen (fluorides, oxydes enz.) de binding bij fluorides het sterkst heteropolair (ionogeen) is, en dat ze in de genoemde volgorde geleidelijk verschuift naar homeopolair. Het homeopolaire geval kan men aldus karakteriseren dat de buitenste elektronen van het

[11]) In de theorie der atoomspectra spreekt men van fijnstructuur indien een meervoudige spectraallijn (b.v. het D_1D_2-doublet van natrium) ontstaat doordat een energieniveau gesplitst is ten gevolge van spin-baanwisselwerking, en van hyperfijnstructuur indien de splitsing het gevolg is van wisselwerking met de kern. Deze hyperfijnstructuur is gewoonlijk klein ten opzichte van de normale fijnstructuur. In het geval van de paramagnetische resonantie behoudt men deze terminologie, hoewel het effect van de kernspin hier vaak groot is, vergeleken met andere effecten.

[12]) J. S. van Wieringen, Paramagnetic resonance of divalent manganese incorporated in various lattices, Disc. Faraday Soc. **19**, 118-126, 1955.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

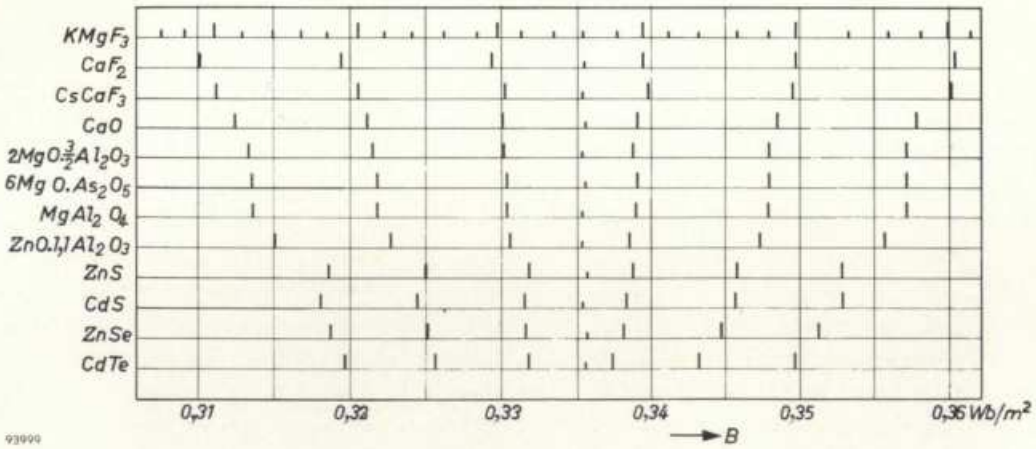


Fig. 6. Het resonantiespectrum (alleen de plaats van de pieken is aangegeven) van Mn^{2+} in diverse kristalroosters. De grootte van de splitsing hangt in hoofdzaak af van de aard van het negatieve ion.

kation (Mn^{2+}) gedeeltelijk gaan behoren tot de elektronenwolken der omgevende anionen en zich dus gemiddeld verder van de Mn-kern verwijderen. De verschillen in grootte van de splitsing in fig. 6 stroken dus goed met hetgeen kwalitatief over de aard der binding tussen de ionen in de beschouwde reeks bekend was, en zij leveren bovendien kwantitatieve informatie hieromtrent.

De studie van het splitsingspatroon der paramagnetische resonantie is, zoals men hieruit ziet, een nuttig hulpmiddel voor het onderzoek naar de aard der binding in kristallen. Op analoge wijze bedient men zich van de resonantie om de binding binnen ingewikkelde moleculen te analyseren: de onverzadigde binding, die in een vrij radicaal aanwezig is en die als atomair magneetje fungeert, heeft men in allerlei gevallen aan de hand van het paramagnetische resonantiespectrum kunnen lokaliseren bij bepaalde atomen in het radicaal.

Invloed van magnetische velden van naburige paramagnetische ionen; lijnverbreding

Behalve het uitwendige magnetische veld en eventueel het veld van de kernspins is er nog het veld afkomstig van eventuele naburige paramagnetische ionen, met name van de soortgenoten van het resonerende ion. Ook dit veld *b* treedt op in de resonantievoorwaarde (10). Daar het echter afkomstig is van een groot aantal soortgenoten, die alle verschillende standen in de ruimte en verschillende afstanden tot het beschouwde ion hebben, is in dit geval niet een splitsing in een klein aantal lijnen het gevolg (zoals in het geval van de kernspin), maar een splitsing in een zo groot aantal componenten dat deze wisselwerking zich alleen uit als een verbreding van de resonantielijn. Hoe sterker de concentratie der paramagnetische ionen, des te kleiner is gemiddeld hun onderlinge afstand en des te sterker zijn de magnetische velden die zij op elkaars gebied teweegbrengen en dus ook de verbreding van de resonantielijn. Dit is te zien in *fig.* 7, het paramagnetische resonantiespectrum van Mn^{2+} opgenomen in ZnS, bij diverse mangaanconcentraties [13]). Met toenemende concentratie gaat het spectrum over van zes min of meer gescheiden lijnen in een enkel breed maximum, dat slechts weinig structuur meer vertoont. Dit is ook de oorzaak waardoor het vaak niet mogelijk is in een zuivere verbinding van paramagnetische ionen (b.v. MnS) het resonantiespectrum in componenten te scheiden. De componenten worden pas zichtbaar als de paramagnetische ionen sterk worden verdund door bijmenging van onmagnetische ionen, zoals Zn^{2+} (zie fig. 6).

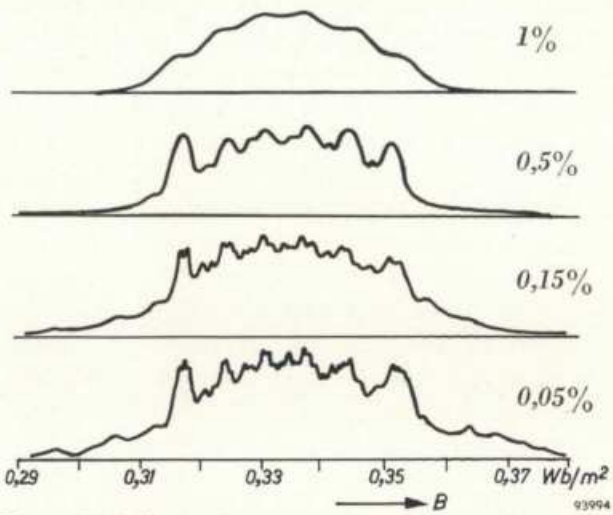


Fig. 7. Invloed van de concentratie der paramagnetische ionen op het spectrum. Het spectrum van hexagonaal ZnS (wurtziet) met toevoeging van verschillende percentages (at.%) van Mn.

[13]) J. S. van Wieringen, Influence du traitement mécanique sur la résonance paramagnétique du manganèse dans les poudres de sulfure de zinc, Physica **19**, 397-400, 1953.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Invloed van de beweging van de elektronen in het elektrostatische kristalveld

De invloed van het kristalveld uit zich o.a. in een splitsing van de energieniveaus die reeds optreedt bij afwezigheid van een uitwendig magnetisch veld. Een diepere analyse van dit verschijnsel eist vrij ingewikkelde detailbeschouwingen, waarop wij hier niet willen ingaan. Wij beperken ons tot een schetsmatige verklaring.

In het voorgaande is ondersteld dat het magnetische moment der atomaire magneetjes (dat zijn in ons geval dus b.v. de Mn^{2+}-ionen) uitsluitend afkomstig is van de spins der elektronen. Deze onderstelling is niet steeds toelaatbaar, omdat ook de baanbeweging der elektronen (kringstroompjes) bijdraagt tot het moment. Bij vrije paramagnetische ionen en atomen vindt men een magnetisch moment dat is opgebouwd uit een spin- en een baanmoment die van dezelfde orde van grootte zijn.

Plaatst men een paramagnetisch ion of atoom echter in een kristalrooster, dan is het daar onderworpen aan sterke elektrostatische velden. Dit heeft twee belangrijke gevolgen voor zijn magnetische eigenschappen. In de eerste plaats wordt het magnetische baanmoment vrijwel geheel vernietigd, doordat de elektronen hun banen in wisselende richtingen doorlopen (een quantummechanisch effect, zie in de kleine letters hieronder), zodat de resulterende kringstroom bijna geheel verdwijnt. Het magnetische moment van het ion (hetzelfde geldt voor elektronen in paramagnetische centra) is dus vrijwel identiek met het magnetische spinmoment. Hiervan is bij de afleiding van formule (5) reeds gebruik gemaakt. Beschouwt men de zaak iets nauwkeuriger, dan moet men rekening houden met de aanwezigheid van enig baanmagnetisme, waardoor het magnetische moment van het ingebouwde ion afwijkt van het spinmoment. Ten gevolge hiervan moet de factor g_e ($= 2{,}0024$) in (5), welke geldt voor een vrij elektron, worden vervangen door een andere factor g. Daardoor verschuift het veld B waarbij resonantie optreedt; zie verg. (1) en (10), waarin dit is verdisconteerd.

Het tweede gevolg van het inbouwen van het ion in een kristal is, dat het baanmoment, voorzover nog aanwezig, verankerd wordt aan het elektrostatische kristalveld. Het kan dus niet meer vrij draaien in de ruimte, in tegenstelling met het spinmoment, dat bijna geheel vrij is. Het laatstgenoemde is door de „spin-baanwisselwerking" slechts zwak gekoppeld aan de baan en daarmee aan het kristalrooster.

Door de verankering van de baanbeweging aan het kristalveld hangt de bijdrage van het resterende baanmoment tot het totale magnetische moment van het atomaire magneetje in het algemeen af van de stand van het kristal in het uitwendige veld B. De ligging van het spectrum is dus ook afhankelijk van deze stand, met andere woorden: het paramagnetische resonantiespectrum is in het algemeen niet isotroop. De grootte van de afwijking van g ten opzichte van de waarde g_e en de symmetrie van de daarbij optredende anisotropie hangen af van de sterkte en de symmetriegraad van het kristalveld en van de bouw van het ion of atoom (of ander centrum) dat als atomaire magneet fungeert.

Nu komen we tot de reeds vermelde splitsing in de paramagnetische resonantielijnen die door het kristalveld kan worden veroorzaakt. De boven genoemde spin-baanwisselwerking bestaat daarin dat de beweging van het elektron in het elektrische veld van het kristalrooster een extra magnetisch veld ter plaatse van het elektron veroorzaakt (en wel tracht dit veld de magnetische momenten van spin en baan tegen elkaar te richten). Immers, de andere elektronen en kernen in het rooster bewegen schijnbaar ten opzichte van het beschouwde elektron en fungeren derhalve als elektrische stromen; het hierdoor veroorzaakte magnetische veld volgt uit de wet van Biot en Savart. Dit extra magnetische veld kan overeenkomstig (10) verdisconteerd worden door toevoeging van een veld b aan het uitwendige veld B. De sterkte der spin-baanwisselwerking en dus ook de grootte van b hangt daarbij af van de hoek tussen spinmoment en baanmoment. Zij is daarom voor de verschillende spinoriëntaties in het algemeen verschillend en hangt bovendien wederom af van de stand van B ten opzichte van het kristalveld. Als gevolg van de spin-baanwisselwerking kan er dus een lijnsplitsing optreden, waarvan de grootte afhangt van de stand van het kristal in het magneetveld (en natuurlijk ook weer van de bouw van het ion, atoom of ander centrum, dat als atomaire magneet fungeert); zie *fig. 8*.

De bedoelde splitsing is alleen mogelijk als het spingetal van de atomaire magneet groter is dan $\frac{1}{2}$. Bij een spin $\frac{1}{2}$ zijn er slechts twee niveaus, waartussen slechts één overgang mogelijk is, zodat geen splitsingspatroon kan optreden. Bij grote waarden van de spin kan een ingewikkeld spectrum ontstaan.

Behalve van de stand van het kristal in het magnetische veld hangt de grootte van de splitsing ook weer af van de aard van het kristalveld waarin het zich bevindt. Zij is des te groter naarmate de symmetrie van het kristalveld lager is. Voor kubische kristallen is ze vaak nul of althans zeer klein.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Wij willen dit aan een voorbeeld toelichten [13]). We gaan weer uit van het ion Mn^{2+}. In *fig. 9a* is het resonantiespectrum weergegeven van wurtziet (hexagonaal ZnS) met een kleine toevoeging (0,05 percent) van Mn. Dit spectrum is zeer ingewikkeld. De kubische modificatie van ZnS (sfaleriet) vertoont het eenvoudige spectrum met zes hyperfijnstructuurcomponenten, fig. 9*e*. Nu blijkt het paramagnetische resonantiespectrum van Mn in hexagonaal ZnS sterk te veranderen als men het preparaat deformeert. Dit is te zien uit fig. 9*b*, *c*, *d*, waarin het spectrum is weergegeven nadat het preparaat was geperst bij

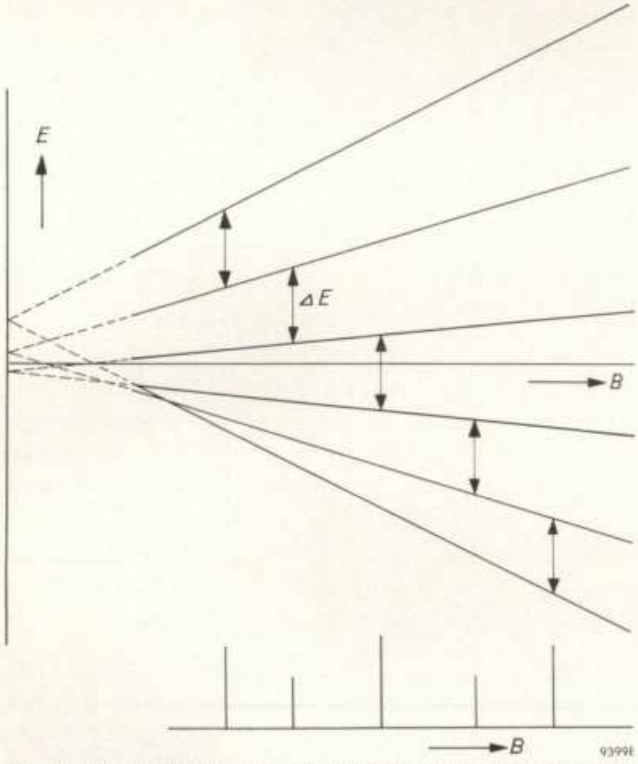


Fig. 8. Ter toelichting van de invloed van de beweging der elektronen in het elektrostatische veld van het kristal. Bij een niet-kubisch kristal beantwoordt aan verschillende instellingen van de spin ten opzichte van de kristallografische as een verschillende energie. In het geval van $S = \frac{5}{2}$ zijn er drie energieniveaus, beantwoordend aan $m_s = \pm\frac{1}{2}\ \pm\frac{3}{2},\ \pm\frac{5}{2}$. In een magnetisch veld worden deze niveaus elk in twee niveaus gesplitst. Onderaan het te verwachten resonantiespectrum (vijf lijnen). De invloed van de kernspin is hier buiten beschouwing gelaten.

verschillende persdrukken. Het gaat daarbij geleidelijk over in het spectrum van kubisch ZnS. De verklaring van dit verschijnsel is dat hexagonaal ZnS bij kamertemperatuur metastabiel is. De kubische structuur stelt de stabiele toestand voor. Een bescheiden persdruk is reeds voldoende om de hexagonale vorm om te zetten in de stabiele kubische vorm, en wel vollediger naarmate de persdruk hoger is, omdat dan steeds meer kristallen van de hexagonale in de kubische vorm overgaan. Door middel van de paramagnetische resonantie van ingebouwd Mn kan men de overgang op de voet volgen.

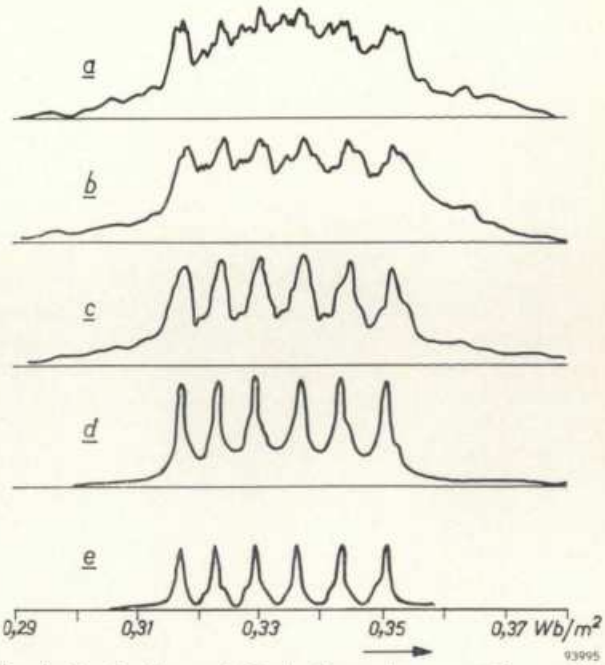


Fig. 9. Voorbeeld van de invloed van de symmetrie van het kristalrooster op het resonantiespectrum. In *a*) en *e*) zijn aangegeven het resonantiespectrum van Mn^{2+} (0,05 percent) in wurtziet (hexagonaal ZnS) resp. sfaleriet (kubisch ZnS). De andere spectra doen zien hoe, onder invloed van een uitwendige druk, de hexagonale kristalvorm overgaat in de kubische vorm. De persdruk heeft bedragen: bij *b*) $7{,}5\times10^7$ N/m² [750 kgf/cm²], *c*) $1{,}5\times10^8$ N/m², *d*) $3{,}5\times10^8$ N/m².

In *fig. 10* is de overgang van het hexagonale in het kubische rooster door middel van een kristalmodel gedemonstreerd.

Het is instructief na te gaan hoe in de quantummechanische beschrijving rekenschap wordt gegeven van de invloed van het kristalveld op het baanmoment. We gaan daartoe uit van de quantummechanische verklaring van de binding in het waterstofmolecuulion H_2^+.

Bij dat ion bevindt zich het elektron nu eens bij de ene, dan weer bij de andere waterstofkern. Stelt men dit voor door twee golffuncties ψ_1 en ψ_2, dan kan men deze combineren

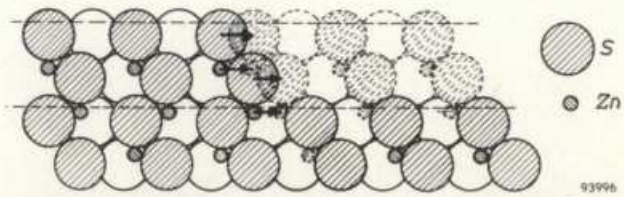


Fig. 10. Doorsnede door een kristal van hexagonaal ZnS volgens een vlak door de hexagonale as en een tweetallige as (links), en door een kristal van kubisch ZnS volgens een (110)-vlak (rechts). Deze kristalroosters bestaan uit bolstapelingen van zwavelionen. De tetraëderholten zijn gevuld met zinkionen. De zwavel- en zinkionen liggen in lagen, die zich loodrecht op het vlak van tekening uitstrekken. Door vergelijking van het linker- en het rechterdeel ziet men dat de onderste en de op een na onderste laag in de figuur gelijk zijn. Het verschil tussen de hexagonale en de kubische vorm treedt aan het licht in de derde laag van onderen af.

Onder invloed van een uitwendige druk gaat (bij kamertemperatuur) hexagonaal ZnS over in kubisch ZnS. Dit gebeurt door middel van glijprocessen, waarbij elke derde laag glijdt over de daaronder gelegene. In de tekening zijn twee glijvlakken aangegeven (met streeplijnen). De pijlen stellen ionenverplaatsingen tijdens de glijding voor.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

tot een symmetrische functie $\psi_1 + \psi_2 = \psi_s$ en een antisymmetrische $\psi_1 - \psi_2 = \psi_a$. De kans om het elektron op een punt in de ruimte aan te treffen, wordt gegeven door $|\psi|^2$ in dat punt. In het geval van ψ_s heeft men de meeste kans het elektron aan te treffen tussen de beide kernen, in het geval van ψ_a daarbuiten. Indien de kernen een grote afstand hebben, is de energie van deze golffuncties gelijk ($E_s = E_a$). Vermindert men de afstand der kernen, dan wordt $E_a > E_s$ en de symmetrische golffunctie stelt dan de energetisch gunstigste toestand voor. Brengt men nu een storing aan in de vorm van een uitwendig elektrisch veld dat een kracht uitoefent op het elektron b.v. evenwijdig aan de verbindingslijn der kernen, en gericht van kern 2 naar kern 1, dan gelden in dit veld veranderde golffuncties. De energetisch gunstigste golffunctie kan nu bij benadering worden voorgesteld door een lineaire combinatie van de oorspronkelijke ψ_s en ψ_a:

$$\psi = A\psi_s + B\psi_a,$$

waarbij $A \gg B$. Men zegt dat de functie ψ_s met een weinig van ψ_a wordt gemengd. Dit heeft ten gevolge dat ψ_1 en ψ_2 in de uitdrukking voor $|\psi|^2$ niet meer symmetrisch voorkomen, hetgeen men kan interpreteren door te zeggen dat er nu meer kans is het elektron aan te treffen bij de kern 1 dan bij de kern 2. Het elektron wordt door het uitwendige veld als het ware naar kern 1 toe „geblazen".

Iets dergelijks nu treedt op als een paramagnetisch ion in een kristalveld wordt geplaatst. Indien wij thans onder ψ_1 en ψ_2 verstaan: golffuncties die beantwoorden aan een „linksom" resp. „rechtsom" lopen van het elektron, dan heeft men weer te maken met combinaties ψ_s ($= \psi_1 + \psi_2$) en ψ_a ($= \psi_1 - \psi_2$). Een van deze is energetisch gunstiger, omdat de daaraan beantwoordende ruimtelijke verdeling van het elektron gunstiger ligt ten opzichte van het kristalveld. Aan de functies ψ_s en ψ_a beantwoordt een baanmoment nul (geen voorkeur voor linksom of rechtsom). De spin-baanwisselwerking blijft echter bestaan. Zij heeft het karakter van een storing, die een nieuwe energetisch gunstigste toestand doet optreden, waarvan de golffunctie weer bij benadering wordt gegeven door $A\psi_s + B\psi_a$, waarbij b.v. $A \gg B$, met andere woorden: er treedt weer menging van golffuncties op. Het gevolg hiervan is dat b.v. ψ_1 overheerst over ψ_2. Het elektron heeft dan b.v. meer kans „rechtsom" dan „linksom" lopend te worden aangetroffen, zodat er een baanmoment overblijft.

Daar het energieverschil tussen de toestanden ψ_s en ψ_a hier van de orde is van 0,1 eV en de spin-baanwisselwerking van 0,001 eV, ligt de gestoorde toestand zeer dicht bij de toestand zonder baanmoment. Het resulterende baanmoment is dan ook steeds zeer klein, vergeleken bij dat van een vrij atoom of ion.

Een deeltje dat ter zelfder tijd linksom en rechtsom loopt (met slechts een zekere kans het linksom dan wel rechtsom lopend aan te treffen), beantwoordend aan b.v. de functie ψ_s, is in de klassieke mechanica natuurlijk ondenkbaar. Men ziet hier dat de gedragingen van elektronen in atomen en ionen geheel verschillen van die van macroscopische deeltjes, en alleen door quantummechanische beschouwingen kunnen worden beschreven.

We vatten aan het eind van dit hoofdstuk nog even samen, welke gegevens men uit het onderzoek der paramagnetische resonantiespectra kan afleiden.

Uit de sterkte der resonantie-absorptie volgt in het algemeen de dichtheid der atomaire magneetjes in de onderzochte stof.

Uit de verplaatsing van het resonantiespectrum (afwijkende g-waarde) volgt de bijdrage van de baan tot het magnetische moment. Bij eenkristallen geeft de anisotropie van de verplaatsing inlichtingen omtrent de symmetrie-eigenschappen van het kristalrooster in de naaste omgeving van het atomaire magneetje.

Uit de lijnbreedte — indien veroorzaakt door soortgenoten van het beschouwde atoom of ion — volgen gegevens over de onderlinge afstand der atomaire magneetjes.

Een lijnsplitsing kan verschillende oorzaken hebben. Zij kan afkomstig zijn van hyperfijnstructuur (invloed van de kernspin) of van het kristalveld. Tussen deze twee mogelijkheden kan men onderscheiden door te letten op de intensiteitsverhouding der lijncomponenten. Is de splitsing afkomstig van hyperfijnstructuur, dan levert het aantal componenten gegevens over de kern van het atomaire magneetje (of over de kernen in de onmiddellijke omgeving hiervan). De grootte van de splitsing leert een en ander over de verdeling van de elektronen van het beschouwde atomaire magneetje over de ruimte, en daarmee eventueel over de binding tussen de atomen. Wordt de splitsing daarentegen veroorzaakt door het kristalveld, dan levert zij ons de spin van het atomaire magneetje en (bij eenkristallen) wederom de symmetrie van het plaatselijke kristalveld.

Enkele andere uitgevoerde onderzoekingen

Behalve bovenvermelde onderzoekingen, die betrekking hadden op ionen Mn^{2+}, willen we nog enkele andere interessante gevallen vermelden, waaraan o.a. ook in dit laboratorium aandacht werd geschonken.

F-centra der alkalihalogeniden

Alkalihalogeniden (NaCl, KCl, enz.) vertonen na bestraling met röntgenstralen een absorptieband in of nabij het zichtbare deel van het spectrum. KCl b.v. wordt paars, doordat een absorptieband in het groen ontstaat. Uit verschillende proeven was gebleken dat deze absorptieband daaraan moet worden toegeschreven dat op sommige roosterplaatsen een halogeenion is vervangen door een elektron [14]). Men noemt deze plaatsen F-centra. Een oude strijdvraag hierbij was, in hoe sterke mate het elektron is gelokaliseerd. Blijft het binnen de door het halo-

[14]) J. H. de Boer, Electron emission and adsorption phenomena, Univ. Press, Cambridge 1935. Zie ook E. J. W. Verwey, Electronengeleiding in niet-metallische stoffen, Philips techn. T. **9**, 47-54, 1947.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

geenion achtergelaten holte of verspreidt het zich over de zes omringende positieve alkali-ionen?

De strijdvraag is beslecht door proeven van Kip, Kittel, Levy en Portis [15]). Aangezien het F-centrum een enkel elektron bevat, is het paramagnetisch. Het vertoont een paramagnetische resonantie, waarvan het spectrum, zoals te verwachten was, bestaat uit één lijn. Een eerste gegeven is de verplaatsing van de lijn, waaruit voor KCl volgt $g = 1{,}995$ (tegen $g_e = 2{,}0024$ voor vrije elektronen). Dit wijst op een betrekkelijk groot baanmoment, hetgeen beter te verklaren is met het gespreide model dan met het gelokaliseerde. Een extrabewijs voor de juistheid van het gespreide model volgt uit de lijnbreedte. Deze is namelijk te groot dan dat zij verklaard kan worden uit de magnetische wisselwerking van willekeurig over het rooster verspreide centra. Aanvankelijk dacht men hieruit te moeten afleiden dat de F-centra in groepjes („clusters") voorkomen. Later bleek evenwel dat de lijnbreedte veroorzaakt werd door wisselwerking van het elektron met de omringende kernen, niet alleen met de eerste zes alkalikernen, maar zelfs met de volgende 12 halogeenkernen. Doordat hier zovele kernen een rol spelen, leidt de wisselwerking hier niet tot een duidelijk zichtbare hyperfijnstructuur, maar tot een lijnverbreding met niet te onderscheiden afzonderlijke componenten. Dat de verbreding in dit geval door wisselwerking met kernspins wordt veroorzaakt, werd overtuigend bewezen door gebruik te maken van andere alkali-isotopen. Deze hebben een andere kernspin en een andere wisselwerking. De verandering die hierdoor optrad in de lijnbreedte, kon kwantitatief verklaard worden.

Centra in bestraalde kwartskristallen

Griffiths, Owen en Ward [16]) vonden paramagnetische resonantie in kwartskristallen na röntgenbestraling. De resonantielijn vertoonde een hyperfijnstructuur van zes lijnen, en het resonantieveld B hing af van de stand van het kristal in het uitwendige magnetische veld (anisotropie van g). De hyperfijnstructuur bleek afkomstig van aluminium. Het onderzoek leidde tot de conclusie dat de gevormde centra gelokaliseerd zijn bij Al, dat als verontreiniging in SiO_2 voorkomt. Uit het onderzoek der anisotropie bleek dat de ladingswolk van het centrum gericht is langs de verbindingslijnen O-O. Een gedetailleerde beschrijving is gegeven door Mary O'Brien.

Donors en acceptors in halfgeleiders

Sommige kristallijne stoffen, zoals Si en SiC, die in zuivere toestand nagenoeg isolatoren zijn, kunnen tot halfgeleiders worden gemaakt door er, in een zeer gering percentage, donors of acceptors aan toe te voegen, d.w.z. vreemde atomen die hetzij een elektron loslaten en aan het kristalrooster afstaan, hetzij een elektron uit het rooster opnemen (in het laatste geval kan men een geleiding verkrijgen door de verplaatsing van het in het rooster ontstane elektronengat). Bij zeer lage temperatuur verlaat het elektron of het elektronengat de donor resp. acceptor niet, maar blijft in de nabijheid daarvan gelokaliseerd. Si moet men daartoe plaatsen in vloeibaar helium (—269 °C) [17]), SiC in vloeibare stikstof (—190 °C) [18]). De donor- resp. acceptoratomen zijn in die toestand in het algemeen paramagnetisch. Dit blijkt uit het voorkomen van een paramagnetisch resonantiespectrum, waarin ook een hyperfijnstructuur optreedt. Bij hogere temperaturen verdwijnt dit resonantiespectrum, doordat de elektronen of gaten zich dan van de donors resp. acceptors losmaken en zich min of meer vrij door het rooster gaan bewegen. Er kan dan een resonantie zonder hyperfijnstructuur optreden, die bij Si inderdaad is waargenomen.

[15]) C. A. Hutchison, Phys. Rev. **75,** 1769, 1949.
A. F. Kip, C. Kittel, R. A. Levy en A. M. Portis, Phys. Rev. **91,** 1066, 1953.
N. W. Lord, Phys. Rev. **105,** 756, 1957.

[16]) J. H. E. Griffiths, J. Owen en I. M. Ward, Nature **173,** 439, 1954.
Mary C. M. O'Brien, Proc. Roy. Soc. London **A 231,** 404, 1955.

[17]) R. C. Fletcher, W. A. Yager, G. L. Pearson en F. R. Merritt, Phys. Rev. **95,** 844, 1954.
A. M. Portis, A. F. Kip, C. Kittel en W. H. Brattain, Phys. Rev. **90,** 988, 1953.

[18]) J. S. van Wieringen, Intern. Koll. über Halbleiter und Phosphore, Garmisch-Partenkirchen, 1956.

Samenvatting. Na een korte beschrijving van het verschijnsel van de paramagnetische resonantie wordt de quantummechanische theorie van dit verschijnsel besproken. Gewezen wordt op het verband tussen paramagnetische resonantie en Zeeman-effect en op de verwantschap met de gyromagnetische resonantie in ferromagnetica. Voor het waarnemen der paramagnetische resonantie wordt een trilholte, waarin de te onderzoeken stof zich bevindt en waaraan men een golf van constante frequentie toevoert (b.v. $\lambda = 3$ cm), geplaatst in een constant magnetisch veld. De sterkte van dit veld wordt gevarieerd en het door de trilholte teruggekaatste signaal gedetecteerd en als functie van de veldsterkte opgetekend. Daarbij komt een spectrum voor de dag dat meestal een aantal pieken vertoont, die ieder op zichzelf nog een zekere structuur bezitten. Voor het geval van tweewaardig mangaan, Mn^{2+}, in diverse kristalroosters, werd dit spectrum, dat hier meestal uit zes componenten bestaat (hyperfijnstructuur ten gevolge van de kernspin), uitvoerig onderzocht. De invloed van de binding in het kristalrooster (concurrentie tussen ionogene en homeopolaire binding), van de mangaanconcentratie (buurionen), en van de symmetrie van het kristalrooster (hexagonaal en kubisch ZnS) worden aan de hand van experimentele resultaten besproken. Daarna volgt een bespreking van enkele andere resultaten van het onderzoek der paramagnetische resonantie, namelijk resonantie van F-centra van alkalihalogeniden, van centra in bestraalde kwartskristallen en van donors en acceptors in halfgeleiders. De gekozen voorbeelden leveren een overzicht van hetgeen men uit de paramagnetische resonantiespectra kan afleiden.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

BEKIST LASSEN VAN SPOORSTAVEN

621.791.75:625.143

Een zeer bekende technische consequentie van uitzetting door verwarming is dat tussen opeenvolgende spoorstaven zoveel ruimte moet blijven dat bij de maximale te verwachten uitzetting geen gevaar van knikken („spatten") ontstaat. Van de zijde der Spoorwegen zou men het overigens gaarne zonder deze tussenruimten doen, wegens de enorme besparing op onderhoud van de baan en van het rollend materieel die daaruit zou voortvloeien. Naar schatting is namelijk niet minder dan 80% van deze onderhoudskosten toe te schrijven aan het schokken dat bij het rijden over de spleten ontstaat. Tevens zou vermindering van schokken en tikken meer comfort voor de treinreizigers betekenen. Het knikgevaar echter maakte de spleten onvermijdelijk.

De laatste jaren is in deze zaak een gunstige wending gekomen, doordat in de meeste landen de bevestiging van de spoorstaven aanmerkelijk is verbeterd: zij zijn solider op de dwarsliggers bevestigd, de afstand tussen de dwarsliggers is verkleind, en in het ballastbed is grind vervangen door basalt (het scherpkantige steenslag van basalt verschuift veel moeilijker dan de afgeronde kiezelstenen, en vormt daardoor voor een spoorlijn een aanzienlijk steviger basis). Deze verbeteringen hebben het knikgevaar zodanig verminderd dat de spleten tussen de spoorstaven op moderne lijnen overbodig zijn geworden.

Om van dit feit ten volle te profiteren, zou men de spoorstaven aaneen moeten lassen. Een bevredigend procédé hiervoor dat op spoorstaven in de baan kon worden toegepast, bestond echter tot voor enige jaren niet. Niet-elektrische methodes, zoals het thermietlassen, geven in het algemeen minder gunstige resultaten. Elektrisch booglassen stuitte hierop af dat een groot deel van de lasnaad, aan „lijf" en „kop" van de spoorstaaf, verticaal loopt. Dit betekent dat men slechts met een matige stroom kan lassen, omdat anders het neergesmolten metaal zou wegvloeien voordat het gestold was. Het lassen gaat dus langzaam. Erger nog is dat als gevolg van de matige stroom vrij weinig warmte wordt toegevoerd, zodat het staal aan weerszijden van de las snel afkoelt, waarbij het, door zijn hoog koolstofgehalte, plaatselijk zeer hard en bros wordt. De enige methode van elektrisch lassen waarmee spoorstaven goed gelast konden worden, was het weerstandslassen. Dit kan echter uiteraard niet in de baan gebeuren. Men doet het wel in werkplaatsen (zoals de Nederlandse Spoorwegen in de Centrale Werkplaatsen te Utrecht), maar het vervoer van de aaneengelaste spoorstaven, op een aantal platte wagons, beperkt de maximale lengte. In de regel gaat men hiermee niet verder dan 60 m, bij uitzondering tot 200 m, en er blijft dus nog het probleem, hoe deze stukken met elkaar verbonden moeten worden.

Dat het bedoelde vraagstuk op vele plaatsen actueel was, is ons gebleken toen bij de Lasafdeling van Philips kort na elkaar namens vier spoorwegmaatschappijen in verschillende landen naar een oplossing werd geïnformeerd. Wij menen deze gevonden te hebben in een methode van elektrisch booglassen die ten tijde van genoemde aanvragen juist in ontwikkeling was. Om redenen die aanstonds duidelijk zullen worden, noemen wij deze methode „bekist lassen".

De aanleiding tot het onderzoek waaruit het bekist lassen is voortgekomen, was het volgende.

Uit metallurgisch onderzoek was komen vast te staan dat, bij booglassen op de gebruikelijke wijze, waterstof dikwijls de oorzaak van niet bevredigende resultaten was. Normale laselektrodes, zoals de ferrimantel- en de rutielelektrodes, bevatten in hun bekleding aanzienlijke hoeveelheden waterstof. Een grote verbetering hebben dan ook de basische laselektrodes gebracht, ook wel waterstofarme („low-hydrogen") elektrodes genoemd [1]).

Een kenmerkend verschil tussen basische en niet-basische elektrodes doet zich voor wanneer vloeibaar staal en vloeibare slak in evenwichtstoestand samen aanwezig zijn: bij gebruik van niet-basische elektrodes kan het staal slakinsluitsels bevatten en de slak vrij van metaal zijn (*fig. 1a*), basische elektrodes daarentegen geven staal dat vrij van slak is, terwijl de slak metaaldruppels kan bevatten (fig. 1*b*). (Opgemerkt zij hier dat het niet slechts een kwestie van soortelijke gewichten is, welke van beide toestanden zich voordoet.) Deze bijzondere eigenschap van basische elektrodes — die bij het gewone lassen geen rol speelt — zou belangrijk voor de praktijk kunnen worden, omdat men zo, ook als men met een groot smeltbad werkt, neergesmolten staal zou krijgen dat principieel vrij is van macroscopische slakinsluitsels, die een las aanmerkelijk verzwakken.

Ons bovengenoemd onderzoek was gericht op het realiseren van deze mogelijkheid. Na een reeks van proeven zijn wij voor het maken van een

[1]) J. D. Fast, Philips techn. T. **14**, 86, 1952.
G. Zoethout, Lastechniek **17**, 97, 113 en 127, 1951.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

verticale las gekomen tot de in *fig. 2* geschetste opstelling. De twee aan elkaar te lassen stalen platen *1* en *2* zijn verticaal opgesteld, met een opening *3* van ca. 15 mm ertussen. Van onderen is de opening afgesloten door een koperen bodemplaat *4*, en zijdelings door de koperen blokken *5* en *6*. In de aldus gevormde koker *3* wordt een basische laselektrode gebracht, en onder aan één van de stalen platen ontsteekt men de boog. Bij voorkeur werkt men met een dikke elektrode (5 tot 8 mm) en een dienovereenkomstige sterke lasstroom (250 tot 450 A wisselstroom). In de koker vormt zich nu een groot smeltbad van vloeibaar staal met daarbovenop vloeibare slak. Doordat tussen het werkstuk en de koperen blokken en bodemplaat nauwe kieren (2 mm) zijn opengelaten — zie het bovenaanzicht in fig. 2 —, vloeit door deze kieren de dun vloeibare slak wel weg, maar het staal niet. Naar analogie van het bouwen in beton noemen wij de bodemplaat *4* en de blokken *5* en *6* de bekisting en spreken wij van bekist lassen.

Deze proeven hebben bevestigd dat bij gebruik van basische elektrodes het neergesmolten staal geen macroscopische slakdelen insluit, mits het lang genoeg vloeibaar blijft. Aan deze voorwaarde blijkt bij de opstelling volgens fig. 2 te zijn voldaan indien de tijden voor het verwisselen van de elektrodes (waarvan er bij grote doorsneden tientallen voor één las nodig zijn) zeer kort worden gehouden. Een belangrijk verschil tussen bekist en normaal, „onder de hand", lassen is dat in het eerste geval de gehele las feitelijk in één laag wordt gelegd, terwijl men in het tweede geval een aantal dunne lagen over elkaar heen aanbrengt. Dit verschil draagt ertoe bij — evenals de sterkere lasstroom — dat bij bekist lassen per eenheid van lengte van de naad ca. 7 maal zo veel warmte wordt toegevoerd als bij onder de

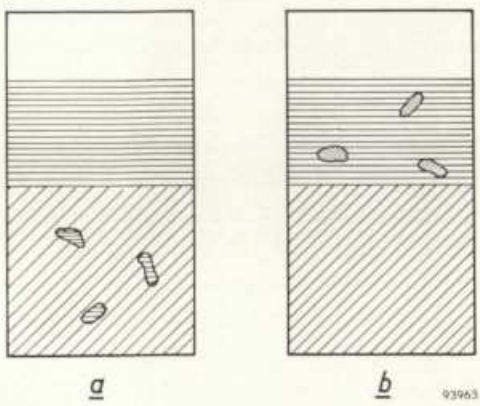


Fig. 1. Schematische voorstelling van de evenwichtstoestand van vloeibaar staal en vloeibare slak, bij gebruik van (*a*) niet-basische, en van (*b*) basische laselektrodes. In geval (*a*) kan slak in het staal voorkomen, maar geen staal in de slak. In geval (*b*) is het juist omgekeerd.

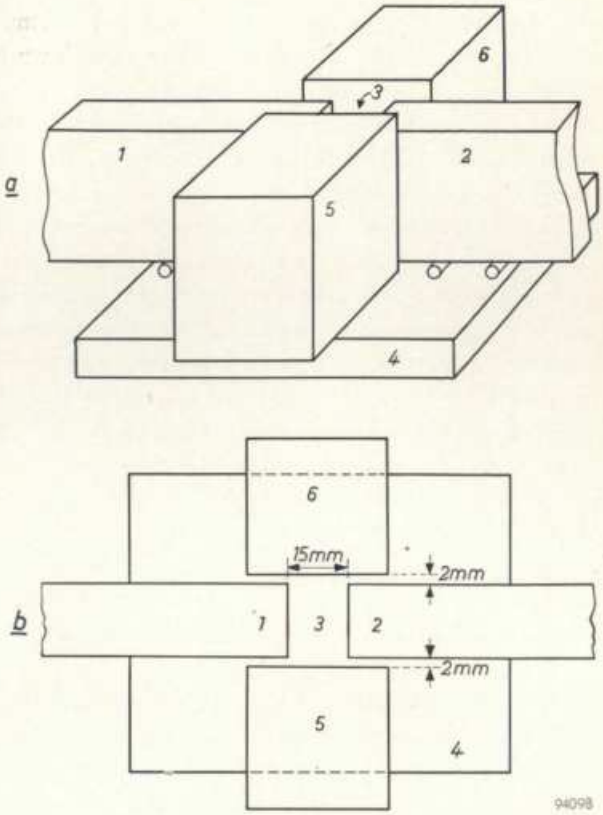


Fig. 2. Opstelling voor het „bekist" lassen van de verticale stalen platen *1* en *2*. De „bekisting" bestaat uit de koperen bodemplaat *4* en de koperen blokken *5* en *6*. Gelast wordt in de kokervormige ruimte *3*. In het bovenaanzicht zijn de kieren te zien, door welke de slak afvloeit.

hand lassen per eenheid van lengte en per laag. Hieraan is het te danken dat het aan de las grenzende staal zo langzaam afkoelt dat geen noemenswaardige harding in de overgangszone optreedt. Een tweede gunstig gevolg van de sterke warmteontwikkeling is dat het bekist lassen snel gaat. De bekisting kan voor honderden lassen dienst doen; alleen moeten te ruw geworden zijden nu en dan weer vlak worden geslepen.

Hoewel het bekist lassen er dus veelbelovend uitzag, bleek dat zelfs de waterstofarme elektrodes voor dit procédé nog te veel waterstof bevatten. Bij bekist lassen wordt namelijk het ontwijken van de waterstof, die in het vloeibare staal is opgelost en bij het afkoelen eruit moet, gehinderd door de hoge kolom vloeibaar staal [2]). Pas nadat een bijzonder waterstofarme („extra low-hydrogen") elektrode was ontwikkeld, is het bekist lassen van verticale en bijna verticale naden een volledig succes geworden. Om te voorkomen dat deze nieuwe elektrodes (Philips 56R) tijdens transport en opslag vocht kunnen opnemen, worden ze uitsluitend geleverd in blikken verpakking.

[2]) P. C. van der Willigen, De metallurgie van het lassen van staal, Lassymposium Utrecht 1957, blz. 25.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

In de situatie die in fig. 2 werd geschetst, ziet men reeds verwantschap met het geval van aan elkaar te lassen spoorstaven. Het profiel van de spoorstaaf maakt echter een bekisting nodig van ingewikkelder vorm dan bij de vlakke platen van fig. 2. De vereiste hulpstukken en hun plaatsing zijn geschetst in *fig. 3*. Bij het lassen van spoorstaven begint men met de voet. Hierbij doet zich de moeilijkheid voor waarmee men bij het lassen van zwaar materiaal steeds te kampen heeft, namelijk dat de massa nog koud is, zodat het staal in de omgeving van de las toch weer snel afkoelt en daardoor bros wordt. Dit bezwaar is te voorkomen door het afkoelen te vertragen. Op eenvoudige wijze is dit te bereiken door met een acetyleen-zuurstofvlam de voet voor te verwarmen tot een temperatuur van ca. 400 °C. *Fig. 4a* toont een opgebouwde bekisting op het ogenblik dat voet en lijf zijn gelast en met het lassen van de kop kan worden begonnen. In fig. 4*b* ziet men de voltooide las.

Belangrijke voordelen van het bekist lassen zijn dat geen voorbewerking en slechts weinig nabewerking nodig is, en, zoals gezegd, dat het vlug gaat (indien de ruimte tussen de spoorstaven al de juiste grootte heeft, kan een las binnen een half uur gemaakt en nabewerkt zijn). Voor verdere praktische gegevens verwijzen wij naar een elders gepubliceerd artikel [3]). Het behoeft geen betoog dat ook voor andere profielen een passende bekisting te ontwerpen is; dit is gedaan o.a. voor ronde staven, zoals worden gebruikt voor de bewapening van beton.

Een nieuwe lasmethode kan niet worden aanbevolen zonder dat zowel laboratoriumonderzoek als praktijkproeven de deugdelijkheid ervan hebben aangetoond. Wat het eerste betreft, in het Philipslaboratorium te Eindhoven zijn van talrijke monsters van bekist lassen etsfoto's en röntgenfoto's gemaakt. Hieruit blijkt de afwezigheid van macroscopische slakinsluitsels (*fig. 5*). Het verloop van de hardheid, zowel in de las zelf als in de overgangszones tot in het niet door het lassen beïnvloede deel van de spoorstaven, is onderzocht met de hardheidsmeter van Vickers-Lips, die voor dit soort werk zeer geschikt is [4]). *Fig. 6* toont een op deze wijze bepaald hardheidsverloop, waaruit blijkt dat de hardheid nergens de nog geheel onbedenkelijke waarde van 300 VPN 10 overschrijdt [5]).

Voor mechanische beproeving zijn bij de spoorwegdeskundigen in de verschillende landen zeer verschillende methodes in gebruik. Daar Philips niet over inrichtingen voor dit soort proeven beschikt, zijn deze uitsluitend elders uitgevoerd. De belangrijkste zijn pulsatieproeven en valproeven.

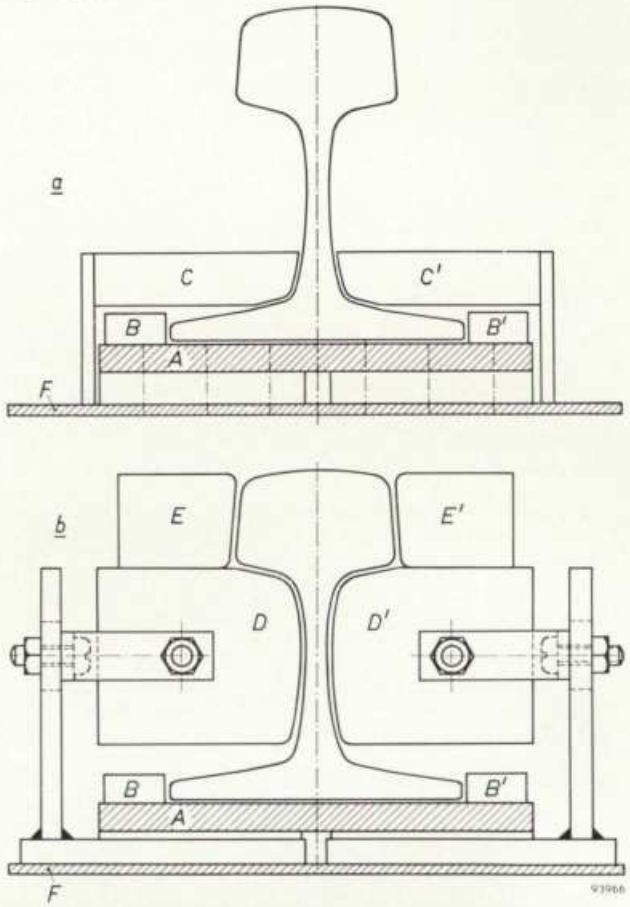


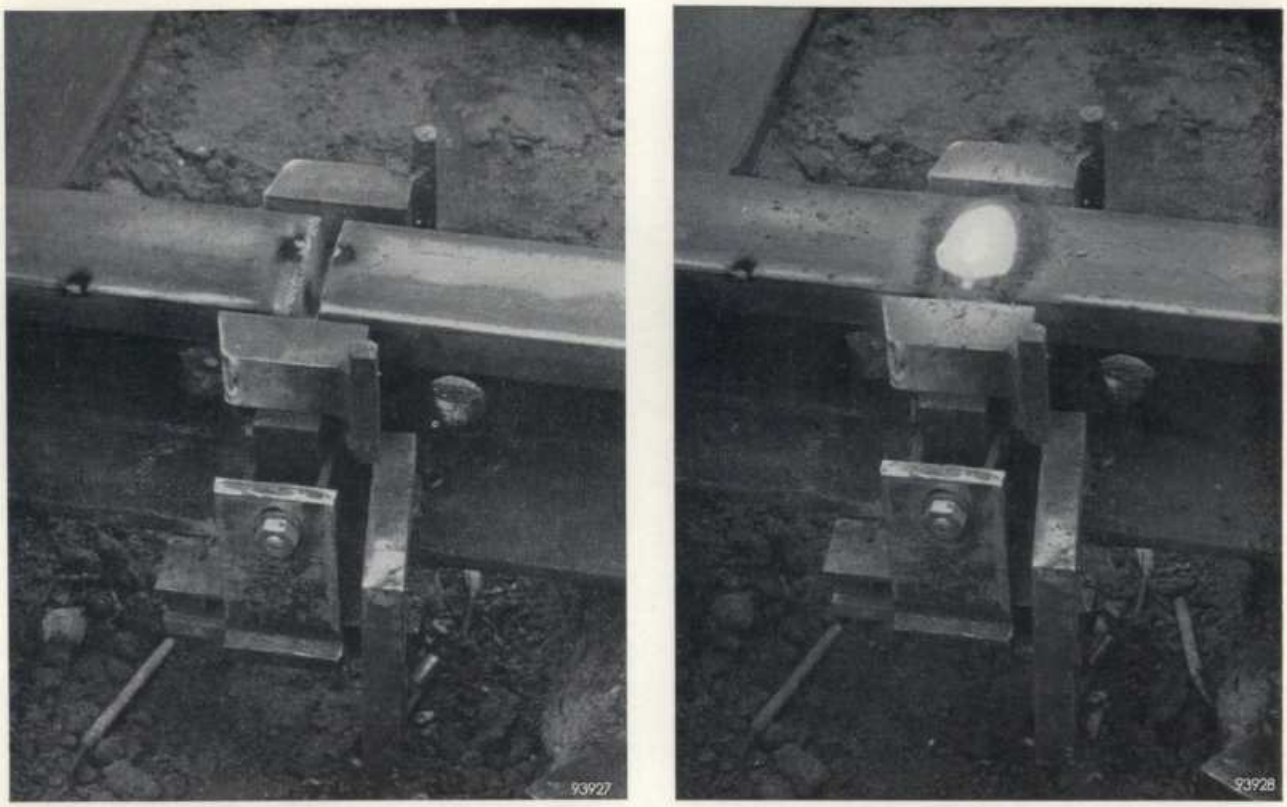
Fig. 3. Bekisting voor het lassen van spoorstaven. *a*) Na de bodemplaat *A* en de blokken *B* en *B'* te hebben aangebracht, last men de voet. Vervolgens voegt men de blokken *C* en *C'* toe en last men het onderste deel van het lijf. *b*) Na *C* en *C'* te hebben vervangen door de blokken *D* en *D'*, voltooit men het lassen van het lijf. Als de blokken *E* en *E'* zijn toegevoegd, kan men de kop lassen. De bodemplaat *A* en de blokken *B*...*E'* zijn van koper. *F* is een stalen plaat waarop de dragers van de blokken *D* en *D'* rusten.

Pulsatieproeven, waarmee de vermoeiingssterkte wordt bepaald, zijn genomen door de Nederlandse en de Engelse Spoorwegen, door T.N.O. (in opdracht van Kloos en Zonen's Werkplaatsen te Kinderdijk) en aan de Technische Hogeschool te München (in opdracht van de Bamag Werke te Butzbach). De grootheid waarop het bij deze proeven aankomt, is de trekspanning P in de uiterste vezel van de voet. Men laat P pulseren tussen een kleine minimumwaarde P_{min} (b.v. 1 of 2 kg/mm²) en een geleidelijk opgevoerde maximumwaarde P_{max}. De waarde van P_{max} waarbij na b.v. 1 000 000 pulsaties nog juist geen breuk is opgetreden, wordt aangeduid

[3]) G. Zoethout, Het bekist lassen van spoorstaven, Lastechniek **23**, 274-277, november 1957.
[4]) H. T. Schaap, Hardheidsmeters en hun bruikbaarheid voor het onderzoek van de overgangszones van lasnaden, Lastechniek **18**, 27-33, 1952.
[5]) VPN = Vickers' pyramid number. Het getal 10 betekent dat de meting werd gedaan met een krachtvan 10 kg.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



a *b*

Fig. 4. Bekist lassen van spoorstaven. *a*) Voet en lijf zijn gelast, het lassen van de kop kan beginnen. *b*) Met het lassen van de kop is de las voltooid.

als de vermoeiingssterkte (voor dit aantal pulsaties wordt ook wel 3×10^6, 5×10^6 of zelfs 10×10^6 verlangd). Zoals steeds, heeft glad afwerken van de las een gunstige invloed op het resultaat, doordat dan oneffenheden, waaraan een breuk bij voorkeur begint, worden weggenomen. De vermoeiingssterkte die de Nederlandse en de Engelse Spoorwegen hebben gevonden aan lassen waarvan alleen de voet resp. alleen de onderzijde van de voet was bijgewerkt, bedroeg ongeveer de helft van die van de ongelaste spoorstaaf zelf. De glad afgewerkte monsters waarmee men bij T.N.O. en te München heeft geëxperimenteerd, brachten het tot een vermoeiingssterkte die maar weinig voor die van de spoorstaaf zelf onderdoet. Voor de praktijk wordt aanbevolen, althans de voet, het loopvlak en de binnenkant van de kop glad af te werken.

De Nederlandse Spoorwegen hebben de zg. vierpuntsbuigproef genomen, die in *fig.* 7 is toegelicht. Om onreproduceerbaarheid van de resultaten als gevolg van het ruwe lasoppervlak te vermijden, liet men de belasting enige cm aan weerszijden van de

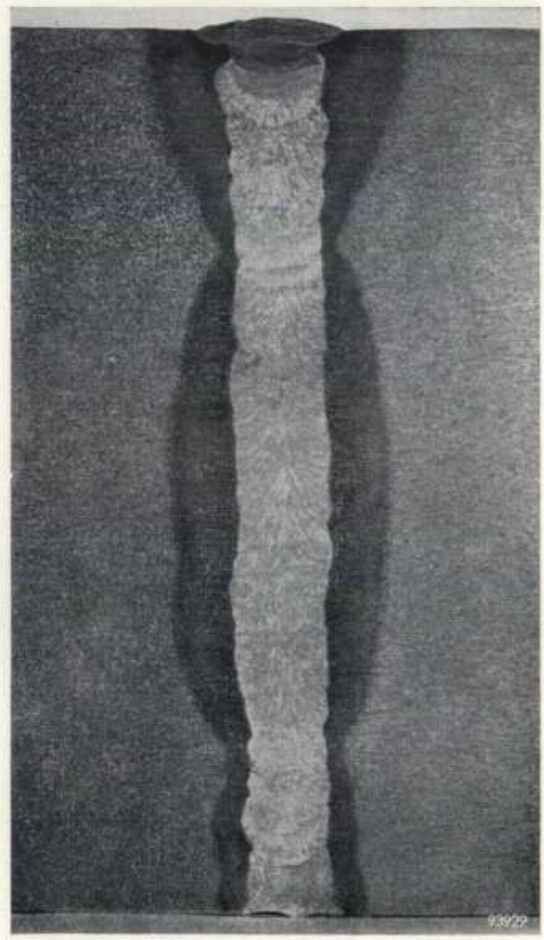
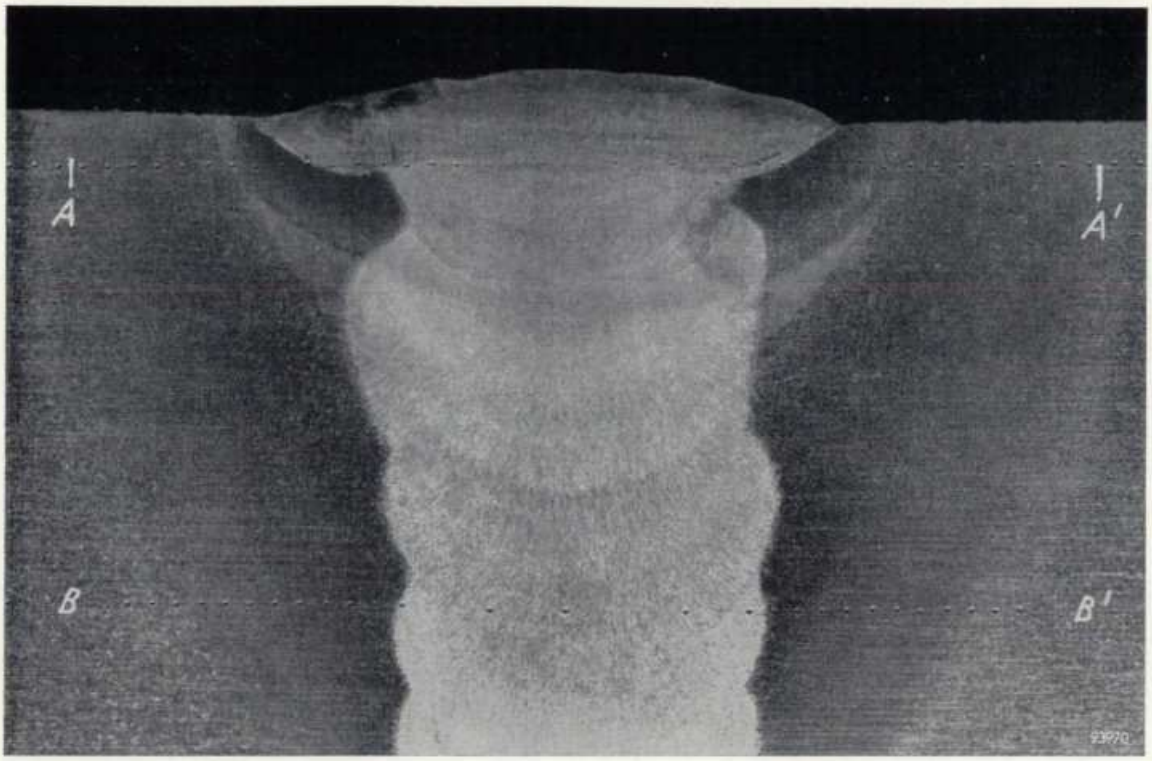


Fig. 5. Etsfoto van een doorsnede van een in bekisting gemaakte las van spoorstaven (0,8× ware grootte). Macroscopische slakinsluitsels zijn niet aanwezig. De donkere strook aan weerszijden van de las is de overgangszone.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



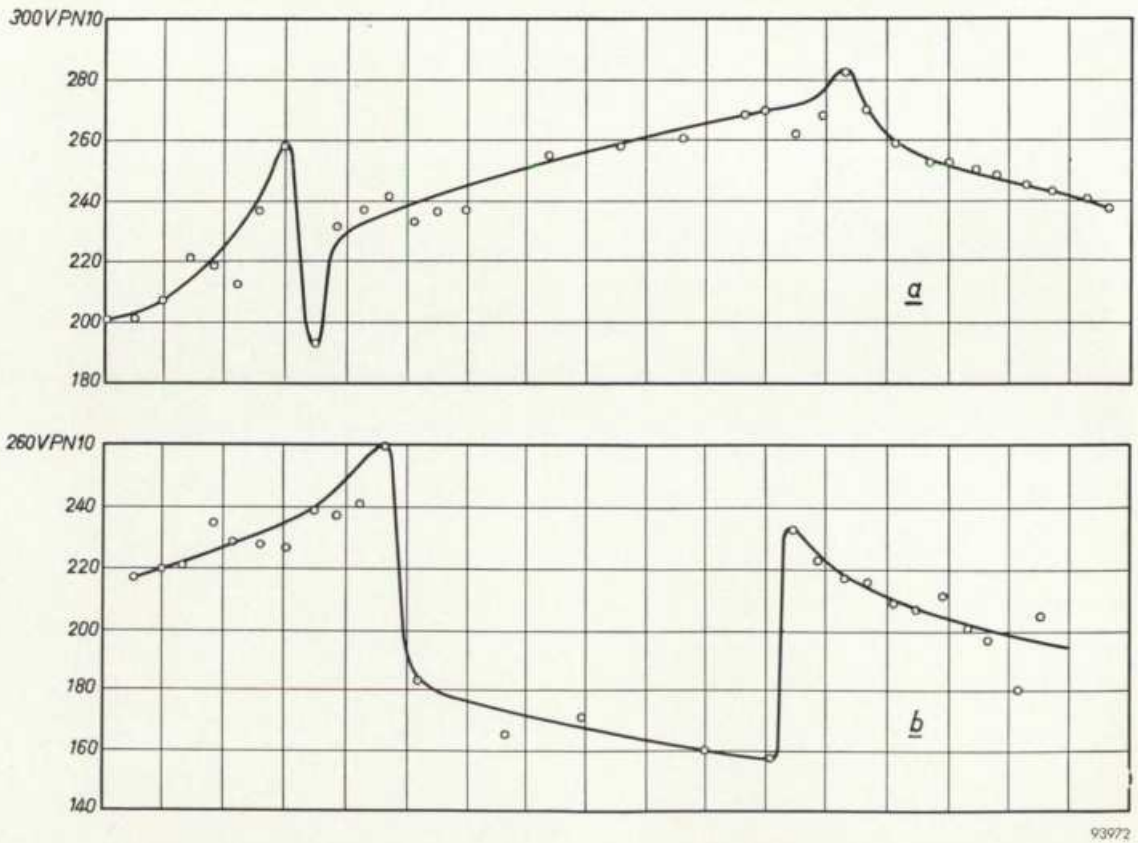


Fig. 6. De foto geeft een detail van de kop der in fig. 5 afgebeelde las (3,2× ware grootte). Tussen A en A' ziet men een reeks indrukkingen, gemaakt met de hardheidsmeter van Vickers-Lips. De daaruit bepaalde hardheid, in vickers-eenheden, is uitgezet in kromme a. De kromme b behoort bij de reeks B-B'. De hardheid blijft overal ruim beneden 300 VPN 10 [5]).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

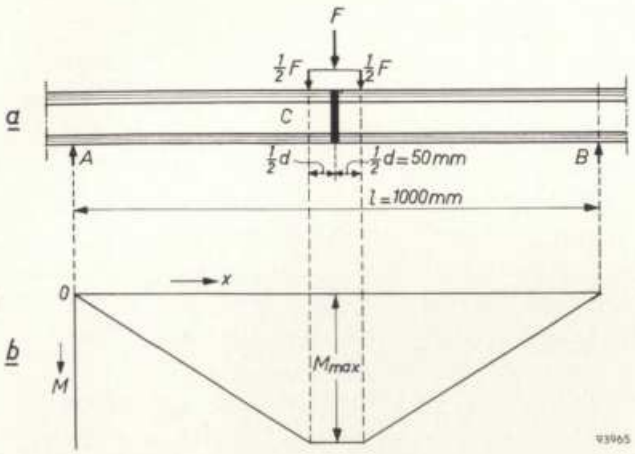


Fig. 7. Vierpuntsbuigproef, aan bekist gelaste spoorstaven genomen door de Nederlandse Spoorwegen. *a*) Op de steunpunten A en B (afstand $l = 1$ m) rust het lasmonster C, met in het midden de las. Op een afstand $\frac{1}{2}d = 50$ mm aan weerszijden van de (niet nabewerkte) las, daar waar het oppervlak nog de oorspronkelijke gladheid heeft, grijpen de (pulserende) krachten $\frac{1}{2}F$ aan. *b*) Buigmoment M als functie van de lengtecoördinaat x. Het maximale moment is $M_{max} = \frac{1}{4}F(l - d)$.

las aangrijpen. *Tabel I* geeft enige karakteristieke uitkomsten. De vermoeiingssterkte blijkt voor deze serie 19 kg/mm² te zijn.

Proeven die in opdracht van de British Railways zijn genomen in het laboratorium te Derby van de British Transport Commission, hadden analoge resultaten.

In *tabel II* vindt men uitkomsten van proeven aan twee glad afgewerkte lasmonsters. Deze proeven zijn onder leiding van Prof. Dr. Meier genomen in het Institut für Eisenbahn- und Strassenbau van de Technische Hogeschool te München. De uitkomsten komen vrijwel overeen met die van overeenkomstige proeven van T.N.O., alwaar men heeft gewerkt met kleine, uit de voet van het lasmonster gesneden, proefstaafjes.

Valproeven zijn gedaan bij de Spoorwegen in Engeland en Frankrijk (British Railways resp. S.N.C.F.).

Bij die van de British Railways, gedaan in het laboratorium van deze Spoorwegen te Redbridge,

Tabel I. Uitkomsten van pulsatieproeven, gedaan door de Nederlandse Spoorwegen, aan zes spoorstaaflassen waarvan alleen de voet was bijgewerkt Spoorstaven van 46 kg/m. $P_{min} = 2$ kg/mm².

P_{max} kg/mm²	Aantal pulsaties	Resultaat
17	2 700 000	niet gebroken
18	2 760 000	niet gebroken
19	3 160 000	niet gebroken
20	2 170 000	gebroken
20	2 430 000	gebroken
20	3 200 000	gebroken

Tabel II. Pulsatieproeven, aan de Technische Hogeschool te München gedaan aan twee glad afgewerkte lasmonsters van spoorstaven van 49 kg/m. $P_{min} = 1$ kg/mm².

Monster	P_{max} kg/mm²	Aantal pulsaties	Resultaat
1	22	2 000 000	niet gebroken
	24	2 000 000	niet gebroken
	26	2 000 000	niet gebroken
	28	2 000 000	niet gebroken
	30	2 000 000	niet gebroken
	31,5	2 000 000	niet gebroken
	32,5	983 000	gebroken
		totaal 12 983 000	
2	25	5 000 000	niet gebroken
	28	5 000 000	niet gebroken
	31	3 900 000	niet gebroken
		totaal 13 900 000	

liet men een blok van 1270 kg op de las vallen, van een hoogte die telkens 6″ (15,2 cm) werd vergroot tot breuk optrad. De afstand tussen de twee steunpunten waar het proefobject op lag, was 1,20 m, de spoorstaven wogen ruim 54 kg per meter. Acht van tien lassen braken bij een arbeid van 5,33 tonmeter, bij de twee overige lassen was de breukarbeid 7,00 tonmeter.

Fig. 8. Puntstuk van een wissel, aan weerszijden aan spoorstaven gelast. De pijltjes wijzen de lassen aan. Het gedeelte tussen de lassen is uit één stuk staal gefreesd („monoblokconstructie").

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De S.N.C.F. heeft in haar laboratorium te Moulin-Neuf zes valproeven gedaan, waarbij een gewicht van 1000 kg van een hoogte van 6 m op de las viel en de breukarbeid automatisch werd geregistreerd. De afstand tussen de steunpunten was hier 0,70 m, de spoorstaven waren van het type U33. De uitkomsten waren: 4,37, 3,21, 3,165, 4,83, 1,51 en 5,23 tonmeter. (Wegens de totaal andere omstandigheden kunnen deze uitkomsten en de Engelse niet met elkaar worden vergeleken.)

Tot slot nog enige mededelingen over praktische toepassingen. De reeds genoemde N.V. Kloos en Zonen's Werkplaatsen te Kinderdijk is de eerste geweest die het bekist lassen van spoorstaven in praktijk heeft gebracht, en wel voor het fabriceren van ruim 90 puntstukken voor wissels in zg. monoblokconstructie (*fig. 8*). Deze zijn nu in gebruik op het emplacement van de Hoogovens te IJmuiden. Op een aantal andere emplacementen in Nederland (Rotterdam, Eindhoven) en België (Beringen) zijn inmiddels al op grote schaal lassen volgens de nieuwe methode uitgevoerd. De British Railways zijn thans, na met het bekist lassen gunstige ervaring te hebben opgedaan op een emplacement bij Toten, ertoe overgegaan het procédé toe te passen zowel op secundaire als op hoofdlijnen. Een aantal equipes zijn hiermee dagelijks bezig en hebben reeds vele duizenden lassen gemaakt.

G. ZOETHOUT.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

EEN RÖNTGENDIFFRACTIEBUIS MET ROTERENDE ANODE VOOR 10 kW CONTINU VERMOGEN

621.386.26:548.73

Röntgenbuizen voor röntgendiffractieonderzoek behoren gewoonlijk tot het afgesmolten type met een vaste, met water gekoelde, anode. Het maximale vermogen van een dergelijke buis bedraagt, wanneer het ware focus b.v. 10 mm² groot is en de anode uit koper bestaat, ruim 1 kW; bij gebruik van andere anodematerialen is het vermogen, onder overigens gelijke omstandigheden, niet meer dan enkele honderden watts.

Voor onderzoekingen die bij gebruik van dergelijke buizen extreem lange belichtingstijden zouden vergen, is het van nut om over buizen te beschikken van veel groter vermogen. We denken hierbij in de eerste plaats aan de bestudering van bepaalde verschijnselen via de zg. diffuse verstrooiing. Een belangrijk op dit gebied liggend type onderzoek b.v. is dat naar de aard van de beweging die in sommige kristallen door bepaalde molecuulgroepen wordt uitgevoerd wanneer de temperatuur een zekere waarde te boven gaat (b.v. NO_3 in $NaNO_3$, dat gaat roteren bij de overgang van het $NaNO_3$ in de bij hoge tempertauur stabiele modificatie); ook geeft de structuur van mengkristallen aanleiding tot het optreden van een soms meetbare diffuse verstrooiing (b.v. bij NaCl-KCl). Een tweede terrein van onderzoek, waar men eveneens met geringe intensiteiten te maken heeft, is dat van het eiwitonderzoek.

Tot grotere vermogens kan men komen door de met water gekoelde anode tevens te laten roteren. Het aantal röntgendiffractiebuizen met een roterende met water gekoelde anode dat tot nu toe geconstrueerd is, is klein [1]). Ten einde ervaring op te doen omtrent de problemen die bij de constructie daarvan optreden, is ook in het Philipslaboratorium te Eindhoven een dergelijke buis gebouwd.

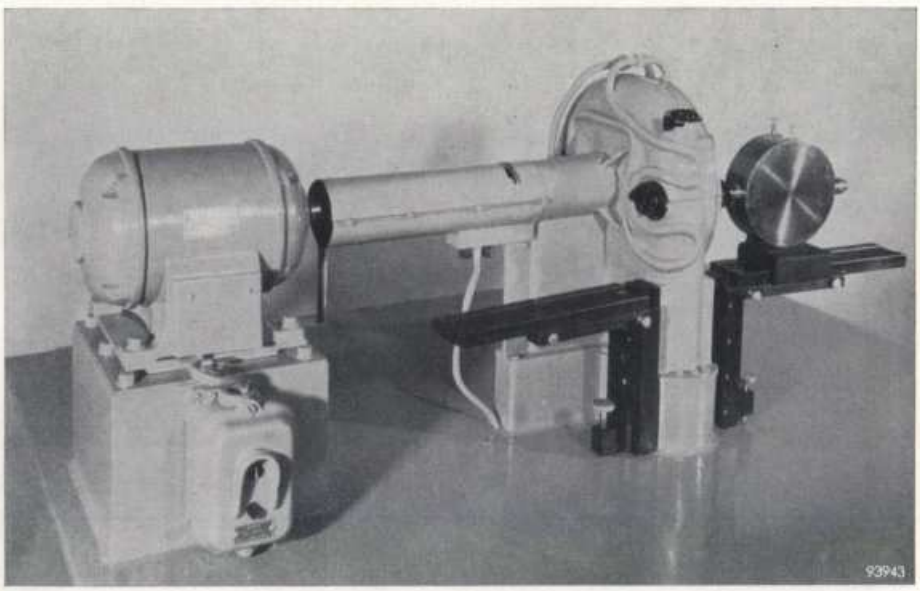


Fig. 1. Röntgendiffractiebuis met draaiende, met water gekoelde anode voor een continu vermogen van 10 kW, geconstrueerd in het Philipslaboratorium te Eindhoven. Links de motor, rechts het huis waarin zich de anodeschijf bevindt en geheel rechts, op een rail, een camera voor röntgendiffractieonderzoek.

De buis heeft een anode van koper — bij diffractieonderzoek wordt koperstraling het meest gebruikt — en kan continu belast worden met een vermogen van 10 kW (40 kV, 250 mA). De constructie ervan is zeer compact.

Fig. 1 toont het uiterlijk van de buis. Geheel links bevindt zich een driefazenmotor, die via een as met cardankoppeling de roterende anode aandrijft (920 omw/min), rechts het huis waarin zich de anodeschijf bevindt, en geheel rechts, op een rail, een

[1]) A. Müller, Brit. J. Radiol. **4**, 127, 1931.
R. E. Clay, Proc. Phys. Soc. **46**, 703, 1934.
A. Taylor, J. sci. Instr. **26**, 225, 1949.
W. T. Astbury, Brit. J. Radiol. **22**, 360, 1949.
E. A. Owen, J. sci. Instr. **30**, 393, 1953.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

camera. Ook aan de motorzijde van het huis bevindt zich een rail voor een camera.

Het focus wordt gevormd op de buitenkant van de anodeschijf en heeft een grootte van 1 bij 10 mm (*fig. 2*). De röntgenstraling kan uit het huis naar

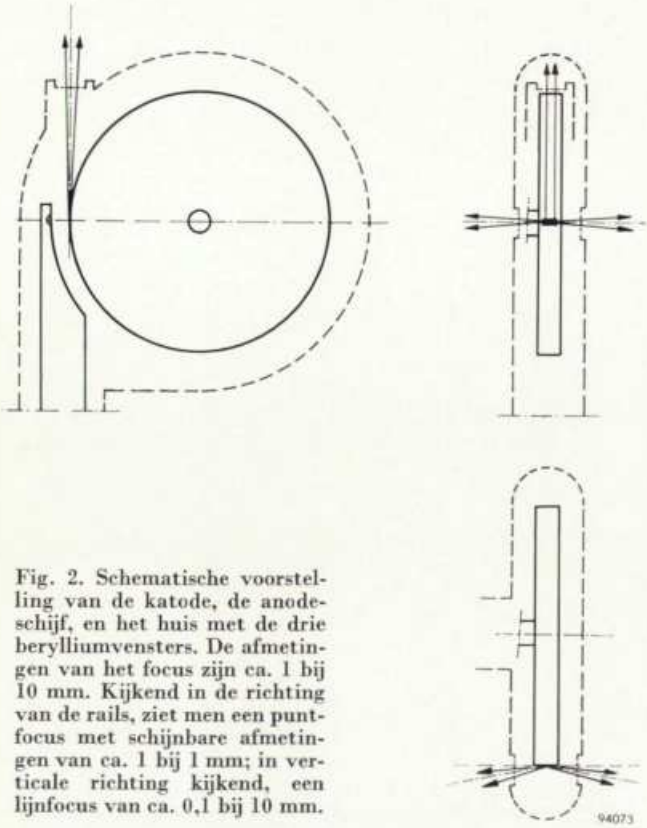


Fig. 2. Schematische voorstelling van de katode, de anodeschijf, en het huis met de drie berylliumvensters. De afmetingen van het focus zijn ca. 1 bij 10 mm. Kijkend in de richting van de rails, ziet men een puntfocus met schijnbare afmetingen van ca. 1 bij 1 mm; in verticale richting kijkend, een lijnfocus van ca. 0,1 bij 10 mm.

buiten treden door drie berylliumvensters ter dikte van 1 mm. Deze bevinden zich in de zwarte vattingen die men in fig. 1 onderscheidt. Door twee van deze vensters treedt de straling in horizontale richting naar buiten, door het derde verticaal naar boven. Daar de rails bijna evenwijdig aan de as van de schijf zijn opgesteld (de hoek bedraagt slechts 6°), zien de camera's een puntfocus van ongeveer 1 bij 1 mm; kijkend door het bovenvenster, ziet men een lijnfocus [2]) van ca. 0,1 bij 10 mm. De vensters kunnen aan de buitenzijde afgedekt worden door een loden plaatje.

Fig. 3 toont een verticale doorsnede van het gedeelte van de buis waarin zich de as en de anodeschijf bevinden. Het vlak van tekening gaat door de hartlijn van de as (*A-A*). Het huis bestaat uit een vast gedeelte *C* en een daarvan los te maken cirkelvormig deksel *E*. Door dit deksel te verwijderen, krijgt men gelegenheid de anodeschijf *D* en de as uit het huis te nemen, b.v. voor reiniging.

[2]) Zie voor de betekenis hiervan b.v. J. E. de Graaf en W. J. Oosterkamp, Philips techn. T. **3**, 263, 1938.

De as is gelagerd met behulp van kogellagers (B_1 en B_2). Rondom de as bevinden zich vijf dichtingsringen (*1* t/m *5*) van synthetische rubber, bestand tegen olie en hitte. Deze ringen zijn voorzien van een inwendige metalen versterking en sluiten zowel tegen de as als tegen de binnenwand van het huis aan; op deze wijze verdelen ze de ruimte in een aantal kamers.

De as bestaat over de lengte *a-a* uit twee coaxiale buizen. Het door de leiding *F* toestromende koelwater komt in de ruimte tussen de dichtingsringen *4* en *5* en kan vandaar via de gaten *f* doordringen in de centrale holte *L* van de as. Vandaar kan het via drie radiaal in de schijf aangebrachte buizen verder stromen tot in de holte *J*, die zich langs de gehele omtrek van de schijf onder de anodestrip *K* bevindt. Door drie andere radiale buizen stroomt het terug naar de ruimte *H* tussen de zojuist genoemde coaxiale buizen en verlaat ten slotte de röntgenbuis weer via de gaten *g*, de ruimte tussen de dichtingsringen *3* en *4*, en de leiding *G*. In de grote ruimte rechts van de dichtingsring *1* heerst hoogvacuüm. Genoemde ring sluit vacuümdicht om de as. De kamer tussen de ringen *1* en *2* — waarin zich het kogellager B_1 bevindt — is verbonden met de voorvacuümruimte. De kamer tussen de ringen *2* en *3* scheidt de vacuüm- van de koelwaterkamers en dient voor de afvoer van eventueel door ring *3* weglekkend koelwater.

Daar het huis, wanneer de buis werkt, in de omgeving van het focus een bombardement van secun-

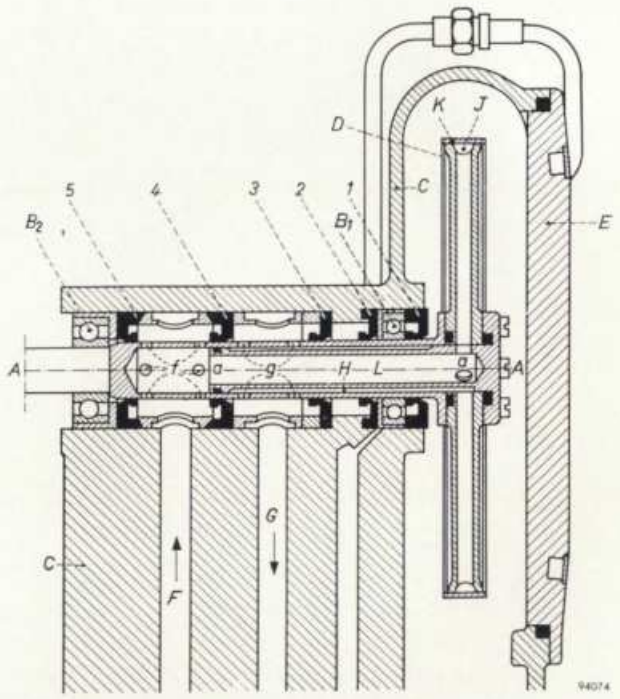


Fig. 3. Verticale doorsnede van het huis, de as en de anodeschijf, ter toelichting van de lagering en de waterkoeling van de draaiende anode. (Enkele niet essentiële onderdelen zijn weggelaten.)

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

daire elektronen te verduren heeft, moet het eveneens gekoeld worden. Dit is vooral nodig ter bescherming van de diverse rubberringen die zorgen voor een vacuümdichte afsluiting van de vensters enz. Het van het huis af te voeren vermogen bedraagt bij volle belasting ongeveer 1 kW. In fig. 1 onderscheidt men de koelwaterbuizen die op de buitenzijde van het huis zijn aangebracht.

Een centrifugaalschakelaar die op de as van de anodeschijf is gemonteerd, schakelt de anodespanning uit wanneer deze schijf, door welke oorzaak dan ook, ophoudt te roteren. Deze schakelaar bevindt zich in de koker die men in fig. 1 ziet tussen de motor en het huis van de röntgenbuis.

De gloeidraad van het katodesysteem (wolfraam 0,3 mm dik) is aan de toevoerdraden bevestigd door middel van twee schroefjes; zeer snelle verwisseling is dus mogelijk. De levensduur van de gloeidraad is ca. 200 uur. Het katodesysteem wordt van onder af verticaal in de buis geschoven en vacuümdicht daarop geschroefd door middel van een flens en rubberring. Op de foto (*fig. 4*) die een overzicht

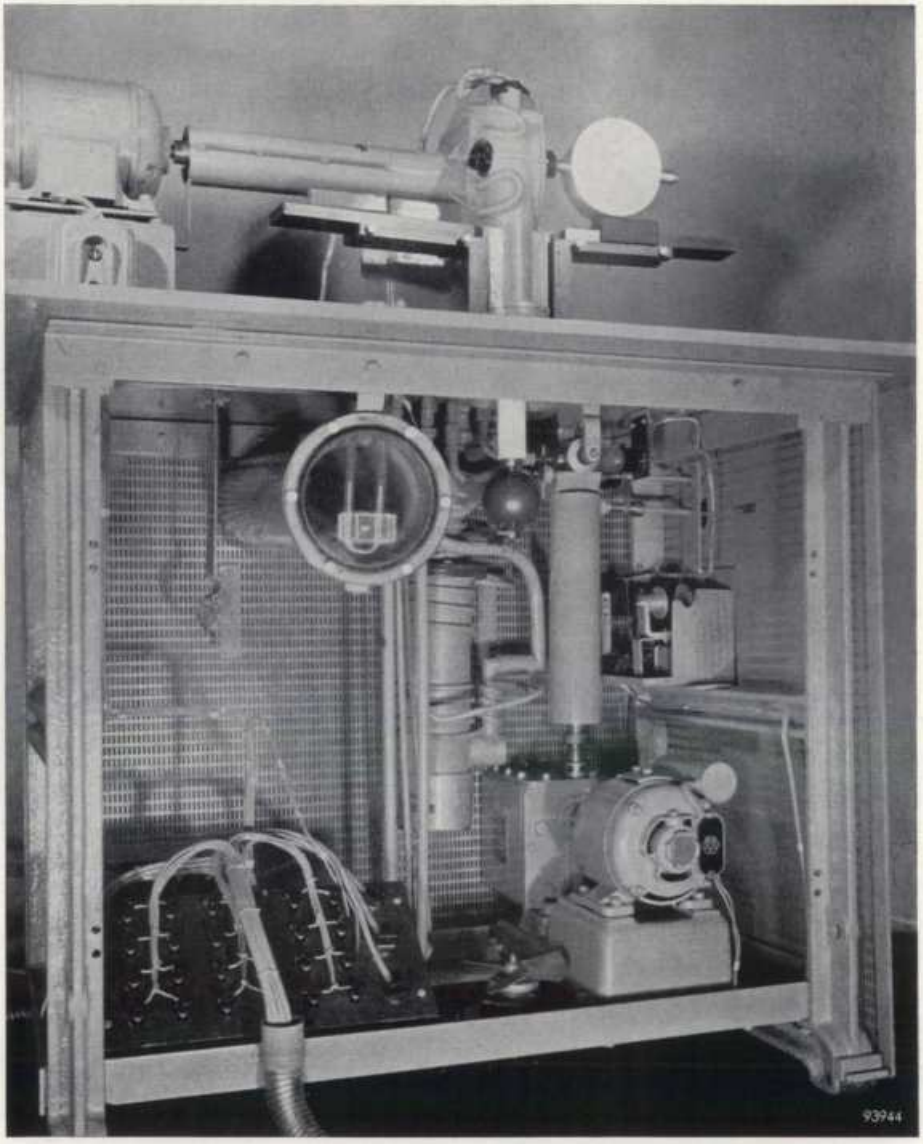


Fig. 4. De tafel waarop zich de röntgenbuis bevindt. Onder het blad is een deel van de hulpapparatuur gemonteerd. Rechts beneden ziet men de roterende oliepomp (de voorvacuümdruk bedraagt 10^{-3} mm Hg), midden achter de tweetraps-oliediffusiepomp. Met behulp van deze pompen kan een druk van minder dan 10^{-5} mm Hg bereikt worden. In het midden boven is nog een deel te zien van de porseleinen isolator die deel uitmaakt van het katodesysteem. De daar onderaan bevestigde bol dient voor warmteafvoer; ook is de hoogspanningskabel (hier verwijderd) daarmee verbonden. Rechts van de genoemde isolator bevinden zich de buis en de magneet van een Penning-manometer. De bij deze manometer behorende schakeling bevindt zich op halverhoogte, tegen de rechterzijwand. Het grote cilindrische vat met doorzichtige voorwand is de voorvacuümruimte. Hierin opgesteld is een gesloten kwikmanometer. De kabel op de voorgrond voert naar een aparte bedieningslessenaar.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

geeft van de hulpapparatuur die zich onder de tafel bevindt waarop de buis is gemonteerd, ziet men in het midden nog een deel van de porseleinen hoogspanningsisolator waarin zich de toevoeren bevinden — door de aard van de constructie moet de anode op aardpotentiaal blijven en komt dus het katodesysteem op hoogspanning — en daaronder een zwarte bol die voor afvoer van warmte dient. Aan deze bol wordt de hoogspanningskabel vastgemaakt.

De hoogspanning voor de buis wordt opgewekt door een driefazige hoogspanningstransformator en gelijkgericht met behulp van zes ventielen. De transformator en de buizen bevinden zich in een tank die met olie gevuld is en met water gekoeld wordt. De primaire spanning voor de transformator wordt geleverd door een regelbare driefazentransformator. Deze laatste èn de zojuist genoemde tank zijn apart opgesteld en op de foto's niet zichtbaar.

Het bedieningspaneel is op een verrijdbaar rek gemonteerd. In dit rek bevinden zich o.m. ook drie smoorspoelen (één voor iedere faze), die deel uitmaken van de hoogspanningsschakeling, en de stabilisator van de gloeistroom. Een eveneens op het rek gemonteerd maximumrelais schakelt automatisch de hoogspanning uit wanneer de anodestroom een zekere waarde te boven gaat.

De beschreven röntgendiffractiebuis bevindt zich thans in het Laboratorium voor Kristalchemie van de Rijksuniversiteit te Utrecht en heeft daar reeds enige jaren bevredigend gewerkt.

W. J. H. BEEKMAN en H. W. van der VOORN.

OVERZICHT VAN RECENTE WETENSCHAPPELIJKE PUBLIKATIES DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

Van deze publikaties, voor zover niet met een sterretje * gemerkt, verstrekt de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven, op aanvrage overdrukken.

2476: H. A. Klasens, A. H. Hoekstra en A. P. M. Cox: Ultraviolet fluorescence of some ternary silicates activated with lead (J. Electrochem. Soc. **104**, 93-100, 1957, no. 2).

Onderzoek van de volgende ternaire systemen: SrO-MgO-SiO_2; SrO-ZnO-SiO_2; BaO-MgO-SiO_2; BaO-ZnO-SiO_2. De fazediagrammen werden bepaald en de fluorescentie-eigenschappen bij activering met Pb onderzocht. Er werden elf nieuwe ternaire silicaten ontdekt, waarvan sommige zeer geschikt bleken als basis voor de bereiding van met Pb geactiveerde fosforen. Van deze fosforen wordt de spectrale samenstelling van het fluorescentielicht gegeven. De maxima van de emissies lagen in het gebied van 3000 Å tot 4000 Å.

2477: H. Bremmer: Theoretische beschouwingen betreffende de atmosferische verstrooiing van radiogolven (T. Ned. Radiogenootschap **22**, 87-106, 1957, no. 2).

Bespreking van enige theorieën ter verklaring van de voortplanting van microgolven tot ver achter de horizon van de zender. In het bijzonder wordt de aandacht gevestigd op de rol van verstrooiing aan plaatselijke inhomogeniteiten in de atmosfeer (luchtbellen). Daarbij treedt de betekenis van de Fourier-analyse van de ruimtelijke verdeling der diëlektrische constante binnen een luchtbel aan de dag. Het door verstrooiing gevormde veld kan berekend worden wanneer bepaalde veronderstellingen worden ingevoerd omtrent de statistische eigenschappen dezer verdeling (onderlinge samenhang van de waarden der diëlektrische constante in verschillende punten binnen een zelfde luchtbel). De verklaring die de besproken theorieën geven van verschijnselen zoals sluiering („fading") en coherentie (samenhang van de velden ter plaatse van twee radio-ontvangers op voldoend korte afstand van elkaar) wordt aangestipt.

2478: J. A. Kok en M. M. G. Corbey: Testing the electric strength of liquid dielectric or insulating material (Appl. sci. Res. **B6**, 285-295, 1957, no. 4).

Elektrische doorslag van vloeibare isolatiematerialen wordt in het algemeen veroorzaakt door verontreinigende deeltjes die naar plaatsen worden getrokken waar de veldsterkte maximaal is. Daar vormen deze deeltjes een geleidende brug en er treedt doorslag op bij veel kleinere veldsterkten dan voor het zuivere materiaal zouden gelden. Dit artikel beschrijft experimenten ter toetsing van de theorie die de auteurs over deze verschijnselen hebben opgesteld, en volgens welke de doorslagveldsterkte direct samenhangt met de grootte der verontreinigende deeltjes (zie deze overzichten nos. **2306** en **2444**). Een minerale olie van betrekkelijk slechte kwaliteit werd gereinigd door middel van een elektrostatisch Cottrell-filter, waarmee de veront-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

reinigende deeltjes grotendeels werden verwijderd. De veldsterkte waarbij de olie doorsloeg na één uur te zijn belast, steeg hierdoor van 10 kV/mm tot 60 kV/mm.

2479: J. H. Uhlenbroek, M. J. Koopmans en H. O. Huisman: Investigations on agricultural fungicides, I. Trichloromethyl thiolsulphonates (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **76**, 129-146, 1957, no. 2).

Beschrijving van de bereiding en van de biologische eigenschappen van een aantal chemische verbindingen met de algemene formule RSO_2SCCl_3 (trichloormethylthiolsulfonaten). Deze verbindingen blijken een sterke fungicide werking te hebben, welke slechts in geringe mate afhangt van de samenstelling der door R voorgestelde groep. Door deze groep geschikt te kiezen, kan men de fytotoxische werking gering maken.

2480: J. F. Carrière: Bijzondere elektronenbuizen voor sommige impulstechnieken (Ned. T. Natuurk. **23**, 97-115, 1957, no. 4).

Overzichtsartikel over elektronenbuizen die geschikt zijn om te tellen. In de inleiding wordt een systematische indeling gemaakt aan de hand van de stroom-spanningskarakteristieken. Daarna worden achtereenvolgens behandeld: met gas gevulde buizen, vacuümbuizen, buizen met warme katode en secundaire-emissie-elektrodes, katodestraalbuizen (buizen met een elektronenkanon), en trochotrons (buizen waarbij gekruiste elektrische en magnetische velden worden toegepast).

2481: J. P. L. Bots: Resorption of cholecalciferol from an intramuscular oil depot (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **76**, 209-212, 1957, no. 3).

Kuikens werden intramusculair ingespoten met in olie opgelost cholecalciferol (vitamine D_3) dat het radioactieve koolstofisotoop ^{14}C bevatte. Uit metingen van de in de spier aanwezige radioactiviteit als functie van de tijd bleek dat het lange tijd (b.v. 7 maanden) duurde voordat een intramusculair toegediende dosis vitamine D_3 geheel was opgenomen.

2482: C. A. de Bock, J. Brug en J. N. Walop: Antiviral activity of glyoxals (Nature **179**, 706-707, 6 april 1957).

Bij een onderzoek naar stoffen die mogelijk tegen influenza zouden werken, bleek een aantal glyoxalen (α-ketoaldehyden) actief te zijn. De te onderzoeken stof werd geïnjecteerd in de allantoïsholte van gedurende elf dagen bebroede kippeëieren, waarin, één uur later, ook het influenzavirus werd ingespoten. Na 48 uur bebroeden werd de haemagglutinatietiter (H.A.-titer) van de allantoïsvloeistof bepaald. Een stof werd als actief beschouwd als het verschil tussen de logaritme van deze H.A.-titer en die van de allantoïsvloeistof van niet behandelde eieren groter was dan 0,6. De actieve glyoxalen met, tussen haakjes, de gevonden verschillen in de logaritmen van de H.A.-titers zijn: CH_3-CO-COH (2,0), p.OH-C_6H_4-CO-COH (2,0), p.OH-m.NO_2-C_6H_3-CO-COH (2,3), p.Br-C_6H_4-CO-COH (0,7) en m.NO_2-C_6H_4-CO-COH (2,1). Het virus verliest zijn infecterend vermogen indien incubatie in vitro plaatsvindt met geringe concentraties (0,002 mol) der glyoxalen.

2483*: H. de Lange: Attenuation characteristics and phaseshift characteristics of the human fovea-cortex systems in relation to flicker-fusion phenomena (dissertatie Delft, 5 juni 1957).

De in de elektrotechniek gebruikelijke methode om koppelnetwerken te beoordelen door de verhouding van uit- en ingangsamplitude uit te zetten als functie van de frequentie, is door de auteur toegepast op het menselijk gezichtsorgaan van netvlies tot hersenen. De proefpersoon keek naar een vlakje met een sinusvormig gemoduleerde luminantie, centraal gelegen in een groot omgevingsvlak met een constante luminantie gelijk aan de gemiddelde luminantie van het centrale vlakje. Als variabelen traden op: de gemiddelde luminantie („gelijkcomponent"), de rimpelverhouding (verhouding van „wisselamplitude" en gelijkcomponent) en de frequentie. De principiële moeilijkheid dat het uitgangssignaal niet voor rechtstreekse meting toegankelijk is, werd omzeild door gebruik te maken van het flikkerfusieverschijnsel, het verschijnsel dus dat vanaf een zekere frequentie — de flikkerfusiefrequentie —, die afhangt van de gemiddelde luminantie en van de rimpelverhouding, de wisselcomponent in het signaal aan de uitgangszijde (in de hersenen dus) zoveel wordt verzwakt dat het daalt beneden een zekere drempelwaarde beneden welke geen flikkeringen meer worden waargenomen. Verondersteld wordt dat deze drempelwaarde alleen bepaald wordt door de gemiddelde luminantie voor het totale gezichtsveld; deze grootheid is immers bepalend voor de adaptatietoestand van het gezichtsorgaan. De fractie die de drempelwaarde uitmaakt van de gelijkcomponent in het uitgangssignaal, kan men bepalen door metingen bij een zo lage frequentie dat wissel- en gelijkcomponent

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

dezelfde verzwakking ondergaan. Dan zijn namelijk de verhoudingen van wissel- en gelijkcomponent aan in- en uitgang gelijk. Laat men dus bij de lage frequentie de wisselcomponent in het uitgangssignaal afnemen totdat juist geen flikker meer wordt waargenomen, dan is aan de uitgang de drempelwaarde voor de wisselcomponent bereikt; haar verhouding tot de gelijkcomponent kan men aan de ingangszijde meten. De flikkerfusiefrequentie werd gemeten als functie van de rimpelverhouding. De reciproke waarde van de rimpelverhouding (de logaritme hiervan werd uitgezet als ordinaat) levert de verzwakking van een wisselcomponent van de flikkerfusiefrequentie ten opzichte van de gelijkcomponent. De logaritme van deze frequentie werd uitgezet als abscis. Aldus ontstonden de zg. attenuatiekarakteristieken (A.C.'s), die opgenomen werden voor verschillende waarden van de gemiddelde luminantie. Voor wit licht vertonen deze krommen, bij toenemende (gemiddelde) luminantie, een pseudoresonantie-effect, terwijl de bandbreedte met de luminantie toeneemt (zie ook deze overzichten nos. **2077** en **2178**). Voorts verloopt de flank der karakteristieken dermate steil dat, voor een rimpelverhouding die groter is dan 2%, de aanwezigheid van hogere harmonischen in de modulatie geen invloed heeft op het optreden van flikkerfusie. Met elektrische analogons wordt aangetoond dat de aldus verkregen krommen reële A.C.'s zijn van een lineair netwerk, en dat, in overeenstemming met het pseudoresonantie-effect, een doorschieten in de helderheidsperceptie optreedt bij ca. 1 Hz. Met monochromatisch licht opgenomen A.C.'s vertonen een duidelijke afhankelijkheid van de golflengte, terwijl werd geconstateerd dat een fazeverschuiving tussen de lichtvariaties op het netvlies en de helderheidsperceptie optreedt, welke fazeverschuiving eveneens een functie is van de golflengte. Wordt namelijk het centrale vlakje in het gezichtsveld door twee lichtbundels van verschillende kleur tegelijk verlicht, waarbij deze lichtbundels 100% in tegenfaze zijn gemoduleerd, en voert men de frequentie op totdat volledige kleurmenging optreedt, dan treedt nog een helderheidsflikkeren op, dat men, door regeling van de intensiteiten der twee lichtbundels, wel door een minimum kan laten gaan, maar niet geheel compenseren. Om volledige compensatie te krijgen, moet men een fazecorrectie in de ingangssignalen aanbrengen. Het van 180° afwijkende fazeverschil op het netvlies wordt dan door een intern optredend fazeverschil gecompenseerd. De fazecorrectie blijkt af te hangen van de golflengten, het luminantieniveau en de frequentie. Door de fazecorrectie aan te brengen, kan men de variaties voor het helderheidsperceptieorgaan volledig uitschakelen. Bij lage frequenties treedt dan alleen kleurflikkeren op. Met behulp van de interne drempelwaarde voor kleurflikkeren kunnen nu ook A.C.'s van het kleursysteem worden opgenomen. Door logaritmische aftrekking van kleur-A.C. en helderheids-A.C. blijkt dat de extravertraging in het kleursysteem bij hoge gemiddelde luminanties kan worden geïnterpreteerd als afkomstig van een enkelvoudig integratieproces (elektrisch analogon: één *RC*-lid) met een tijdconstante van ca. 120 msec, en bij lage gemiddelde luminanties van een drievoudig integratieproces (cascadeschakeling van drie *RC*-leden) met ongeveer dezelfde resulterende tijdconstante.

2484: A. Venema: The measurement of the pressure in the determination of pump speed (Vacuum 4, 272-283, 1954, no. 3, verschenen in febr. 1957).

Er bestaat geen algemeen aanvaarde manier om een pompsnelheid vast te stellen. Ook de opmerkelijke, in 1948 door Dayton voorgestelde, methode is niet geheel bevredigend. In dit artikel geeft de auteur, na een samenvatting van door anderen geleverde bijdragen tot de discussie van het probleem, een gedetailleerde analyse van de elementen die ten grondslag liggen aan de definitie van druk. Het geval dat de verdeling der moleculen niet homogeen is over een afstand gelijk aan de gemiddelde vrije weglengte, wordt speciaal onder de loep genomen. Dit geval kan zich voordoen bij drukken beneden 10^{-1} mm Hg en komt vooral voor bij de zuigmond van de pomp. Aangetoond wordt dat de aanwijzing van een manometer die op de gebruikelijke manier via een leiding met de gepompte ruimte is verbonden, uiteindelijk slechts afhangt van het aantal moleculen dat per eenheid van oppervlakte uit de gepompte ruimte deze leiding binnentreedt. (Hetzelfde aantal treedt, bij evenwicht, natuurlijk weer uit.) De omstandigheden bij de zuigmond van de pomp zijn bestudeerd en de uitkomsten van daar ter plaatse verrichte drukmetingen worden verklaard. Het resultaat is een voorstel om de druk bij de zuigmond te meten op een manier die afwijkt van die van Dayton. De voorgestelde methode is incidenteel reeds toegepast, maar tot nu toe zonder dat op de achtergrond ervan werd ingegaan.

2485: M. H. de Lange: Heat transfer in glass furnaces from a theoretical and practical point of view (Travaux IVe Congrès int. du Verre, Parijs, 2-7 juli 1956, blz. 148-152; verschenen in 1957).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De differentiaalvergelijking van Fourier, die het warmtetransport en de temperatuurverdeling in een stof beschrijft, wordt door de auteur opgesteld voor het geval dat ook straling in aanmerking wordt genomen. Na een globale discussie van een niet-stationair geval, beperkt de auteur zich in hoofdzaak tot stationaire gevallen. Voor verschillende randvoorwaarden geeft hij formules voor de warmtestroom door een oppervlakelementje, waarna hij deze formules gebruikt ter berekening van het temperatuurverloop loodrecht op de glasspiegel van een glasmassa die zich in een glassmeltoven bevindt. Ook gebruikt hij de formules om bij benadering te bepalen hoe de temperatuur aan de binnenwand van de oven beïnvloed wordt door koeling van de buitenwand. Dit is van belang in verband met de levensduur van de ovenbekleding. Ten slotte doet hij een poging om ook in niet-stationaire gevallen de stralingsinvloed in rekening te brengen, nl. bij het verhitten en het afkoelen van glasmassa's.

2486: Y. Haven en J. M. Stevels: Note on the mechanism of ionic transport in glass (Travaux IVe Congrès int. du Verre, Parijs, 2-7 juli 1956, blz. 343-347; verschenen in 1957).

Dit artikel beoogt de aandacht te vestigen op de mogelijkheid om de bouw en de eigenschappen van glas te bestuderen door middel van metingen betreffende de diffusie en het elektrische geleidingsvermogen. Uit dergelijke metingen wordt het waarschijnlijk dat Na^+-ionen in glas zich soms verplaatsen via tussenroosterplaatsen — op dezelfde manier als door McCombie en Lidiard voor het transport van Ag^+-ionen door AgCl is ondersteld —, en in andere gevallen wellicht via vacatures. De plaatsen van de potentiaalminima in het SiO_2-netwerk, waar de Na^+-ionen een plaats kunnen vinden, worden onderscheiden in roosterplaatsen, tussenroosterplaatsen en vacatures, op dezelfde wijze als men dit in kristallijne stoffen pleegt te doen. Met een aantal voorbeelden wordt het nut van de verfijning van de theorie toegelicht.

2487: A. Kats: The interaction of U.V. and X-rays radiation with silicate glasses and fused silica (Travaux IVe Congrès int. du Verre, Parijs, 2-7 juli 1956, blz. 400-411; verschenen in 1957).

Het ontstaan van kleurcentra in silicaatglazen en kwartsglas door blootstelling aan ultraviolette of röntgenstralen wordt besproken. De optische absorptiebanden die als gevolg van deze straling ontstaan, moet men toeschrijven aan centra die een elektron of een „gat" binden. Ook door middel van paramagnetische resonantie werden deze centra met elektronen en met gaten aangetoond. Een aantal alkalisilicaatglazen werd bestraald en onderzocht bij 80° K. Aangetoond wordt dat het uiteindelijke resultaat van deze bestraling (met ultraviolette straling van voldoende energie of met röntgenstraling) is dat sommige zuurstofatomen een elektron hebben afgestaan en/of dat deze atomen zijn verplaatst. De tussenstappen via welke dit resultaat tot stand komt, zijn nog niet bekend.

De fouten die in kwartsglas door de bestraling worden veroorzaakt, bestaan waarschijnlijk uit centra die met verontreiniging door aluminium samenhangen.

2488: G. Diemer en W. Hoogenstraaten: Ambipolar and exciton diffusion in CdS crystals (Phys. Chem. Solids **2**, 119-130, 1957, no. 2).

Onderzoek betreffende de uitbreiding (diffusie) van het fotogeleidingsvermogen van verlichte naar niet-verlichte gedeelten van CdS-kristallen. Zowel met zilver geactiveerde als niet-geactiveerde CdS-kristallen werden onderzocht. De diffusielengte werd gemeten als functie van de golflengte van het invallende licht en als functie van de temperatuur. Er werden zeer uiteenlopende waarden gevonden, nl. van fracties van microns tot enige honderden microns. Uit metingen van het foto-elektromagnetische effect, waaruit men de diffusielengte van geladen deeltjes kan afleiden, blijkt dat men de grote waarden van de diffusielengte moet toeschrijven aan de diffusie van de (ongeladen) excitonen. Door thermische ionisatie leveren de excitonen uiteindelijk weer vrije ladingsdragers. Voor de ionisatie-energie werd ca. 0,1 eV gevonden. Bij kamertemperatuur wordt in het merendeel der met zilver geactiveerde kristallen de diffusie van het fotogeleidingsvermogen veroorzaakt door een combinatie van diffusie van ladingdragers (ambipolaire diffusie) en van excitonen. Voor een eendimensionaal geval wordt dit theoretisch uitgewerkt.

2489: O. Reifenschweiler: Ionenquellen für kernphysikalische Untersuchungen (Elektrotechnik und Maschinenbau **74**, 96-103, 1957, no. 5).

Overzicht van de werking en van de voor- en nadelen van de verschillende soorten ionenbronnen die bij kernfysische onderzoekingen worden gebruikt.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

H 1: F. Karstensen: Preferential diffusion of Sb along small angle boundaries in Ge and the dependence of this effect on the direction of the dislocation lines in the boundary (J. Electronics and Control **3**, 305-307, 1957, no. 3).

Voorlopige mededeling over proeven waaruit blijkt dat antimonium in germanium sneller diffundeert langs dislocatielijnen in kristalgrensvlakken, dan het door de germaniumkristallen zelf diffundeert. Loodrecht op de dislocatielijnen trad geen versnelde diffusie in de kristalgrensvlakken op.

R 328: G. Braun: Mathematical treatment of a typical zone-melting process (Philips Res. Rep. **12**, 385-414, 1957, no. 5).

Wiskundige behandeling van een door Van den Boomgaard te Eindhoven uitgewerkt raffinageproces met gesmolten zone (zie deze overzichten no. **R 275**). Hierbij wordt een homogene verdeling van een bepaalde component (die vluchtig mag zijn) nagestreefd. Het doel wordt bereikt door het materiaal een groot aantal malen dezelfde behandeling te laten ondergaan, evenals bij de oorspronkelijk door Pfann en Reiss toegepaste methode. De tussenstappen, die geleidelijk tot het gewenste resultaat voeren, worden aan een gedetailleerd onderzoek onderworpen en het aantal behandelingen dat tot een voorgeschreven homogeniteit leidt, wordt bepaald. De gevolgde wiskundige behandelingswijze bestaat in het bepalen van het asymptotische gedrag van een stelsel van differentiaal-differentievergelijkingen door middel van een voortbrengende functie.

R 329: G. Brouwer: Graphical analysis of the temperature dependence of the electronic population in semiconductors (Philips Res. Rep. **12**, 415-422, 1957, no. 5).

Bespreking van een grafische benaderingsmethode ter bepaling van de concentraties van elektronen en gaten in halfgeleiders, en tevens van de bezettingsgraden der acceptor-, donor- en recombinatieniveaus, als functie van de temperatuur. De methode berust op een rechtstreekse toepassing van de elektronische reactievergelijkingen en van de neutraliteitsvoorwaarde, die samen de evenwichtstoestand vastleggen.

R 330: G. D. Rieck: The texture of drawn tungsten wires (Philips Res. Rep. **12**, 423-431, 1957, no. 5).

Volgens een publikatie van Jeffries van 1924, die in studie- en handboeken nog steeds wordt aangehaald, vertoont getrokken wolfraamdraad een textuur waarbij de [110]-assen van de kristallieten volgens de draadas zijn gericht, terwijl bovendien de (001)-vlakken parallel aan het oppervlak van de draad zouden liggen. Uit röntgendiffractieopnamen is echter gebleken dat dit laatste onjuist is: wolfraamdraden bezitten de normale vezeltextuur, d.w.z. behalve voor de richting van de genoemde [110]-assen vertonen de kristallieten geen voorkeur voor een bepaalde oriëntatie.

R 331: J. S. van Wieringen en A. Kats: Paramagnetic resonance and optical investigation of silicate glasses and fused silica, coloured by X-rays (Philips Res. Rep. **12**, 432-454, 1957, no. 5).

Silicaatglazen die alkalioxydes bevatten (of mengsels van alkali- en aardalkalioxydes), werden aan röntgenstraling blootgesteld bij kamertemperatuur en bij de temperatuur van vloeibare stikstof. Hierbij vormden zich kleurcentra welke zowel wat betreft hun optische gedrag als hun paramagnetische resonantie-eigenschappen werden bestudeerd. Alle glazen vertoonden twee paramagnetische resonantiepieken, die moeten worden toegeschreven aan kleurcentra die resp. elektronen en gaten bevatten. Uit de lijnbreedten, gemeten in twee opstellingen, nl. een voor 9500 MHz en een voor 24 000 MHz, kon worden geconcludeerd dat aan beide centra een impulsmoment (spin) $^1/_2$ moet worden toegekend en bovendien dat zij zich bevinden in elektrische velden met een geringe symmetrie. Uit een vergelijking met de resultaten van optische metingen kon worden opgemaakt dat de centra met elektronen en gaten resp. in verband staan met een absorptieband tussen 4150 Å en 4900 Å en een absorptieband bij 3100 Å. Soortgelijke metingen werden gedaan aan kwartsglas dat bij kamertemperatuur aan röntgenstraling was blootgesteld. Ook hier werden twee paramagnetische resonantiepieken gevonden, die eveneens aan centra met elektronen en met gaten werden toegeschreven. In het optische spectrum ontwikkelden zich als gevolg van de bestraling drie absorptiebanden. Het gedrag van kwartsglas bleek sterk afhankelijk te zijn van zijn gehalte aan water. Monsters die water bevatten, vertoonden na bestraling alleen de resonantiepiek behorende bij de centra met elektronen, terwijl de optische absorptie beperkt bleef tot een band bij 2150 Å; de resonantiepiek behorende bij de centra met gaten en de twee andere absorptiebanden waren afwezig of heel zwak.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!